

10/253860

Rec'd PCT/PTO 23 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018574 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008374

(22) 国際出願日: 2003年7月1日 (01.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-244930	2002年8月26日 (26.08.2002)	JP
特願2002-250969	2002年8月29日 (29.08.2002)	JP
特願2002-250995	2002年8月29日 (29.08.2002)	JP
特願2002-250996	2002年8月29日 (29.08.2002)	JP
特願2002-251514	2002年8月29日 (29.08.2002)	JP
特願2002-251515	2002年8月29日 (29.08.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 210番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 敏樹 (TAGUCHI, Toshiki) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士

宮市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小澤 孝 (OZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 宮本 昭男 (MIYAMOTO, Akio) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 和地 直孝 (WACHI, Naotaka) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 12番 32号 アーク森ビル 28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INKJET RECORDING INK AND METHOD OF INKJET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) Abstract: An inkjet recording ink that even after aging, exhibits excellent discharge stability and is excellent in weatherability; an inkjet recording ink that further realizes reduction of blur of drawn images; and yellow and dark yellow inks that contribute to realization of image quality with excellent color balance as inks constituting an ink set. In particular, an inkjet recording ink comprising a water base medium containing a yellow ink which exhibits a maximum absorption wavelength of 390 to 470 nm, having such spectral absorption characteristics that the bottom part of absorption long-wave ends is not higher than specified value, and exhibits such oxidation resisting characteristics that the anti-ozone forced fading rate constant is 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] or less, especially a yellow dye represented by the general formula (1). The effect of invention can be enhanced by adding to the ink a diamino compound represented by the general formula (A) in the description, a cyclic compound having a carbonyl group (or sulfo, etc.), represented by the general formula (B) in the description, and an organic solvent of specified structure.

(57) 要約: 本発明の目的は、インクを経時させた後も、吐出安定性に優れ、しかも耐候性にも優れるインクジェット記録用インクを提供することである。また、上記に加えて描画した画像の滲みが少ないインクジェット記録用インクを提供することである。さらにインクセットの構成インクとして優れた色バランスの画質の具現に寄与するイエロー及びダークイエローインクを提供することである。本発明の上記目的は、極大吸収波長が390nmから470nmで、かつ吸収長波端の裾が規定値以下という分光吸収特性と対オゾン強制褪色速度定数が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下という耐酸化特性を有するイエロー染料、特に一般式(1)で表されるイエロー染料を水性媒体中に含有するインクジェット記録用インクによって達成される。さらに、該インクが明細書中に一般式(A)として示したジアミノ化合物、一般式(B)として示したカルボニル基(又はスルホ基など)含有環状化合物、及び特定構成の有機溶剤を含有させることによって発明の光かが高められる。

WO 2004/018574 A1

明細書

インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、インクジェット記録用インク及びそれを用いる記録方法に関するものであり、とくに描画に際して吐出安定性が高く、しかも得られた画像の保存性が優れたインクジェット用インクならびにインクジェット記録方法に関する。

背景技術

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字・描画するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

これらのインクのうち、水性インクは、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点を鼎立させ得る可能性の点では油性インクや固体（溶融型）インクよりは比較的優っているので、現用インクジェット記録用インクの主流となっている。

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色材に対しては、溶剤（インク媒体）に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているにも係らず、未だに上記した全ての要求を満足する色材は、発見されていないのが現状である。

例えば、カラーインデックス（C.I.）番号が付与されている色材など、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される上記諸要件を鼎立させることは難しい。

画像堅牢性を向上させるマゼンタ染料として下記の特許文献1に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案され、さらに色相の点でも優れた特許文献2および特許文献3が開示されている。加えて、特許文献4

に記載の化合物および特許文献 5 のピラソリルアゾアニリン色素によって色相と光堅牢性がさらに改良されるに至っている。

また、シアン染料においても、特許文献 6 ～ 10 に記載の水溶性又は水分散性に優れ、かつた色相と光堅牢性も改善されたフタロシアニン染料が提案されるに至っている。

マゼンタ染料及びシアン染料に関してこのような改良が行われたものの、色相の経時変化がなく優れた画質が維持される描画を行うには、イエロー染料もマゼンタ及びシアン染料並の画像堅牢性（すなわち保存性）を持つ必要がある。しかしながら、そのような望ましいイエロー染料が得られないために、明所や、屋外などの酸化的雰囲気の高い場所、あるいは高温・高湿度の場所では、保存経時中にイエロー染料が褪色してカラーバランスを崩れてしまうという欠陥が露呈されることが多い。

さらに、水性のイエローインクについては、色相と堅牢性を両立させる問題に加えて、水性のイエローインクは吐出性が悪化しやすく、プリンター内に装填した状態での安定性も十分ではないという弱点がある。

また、インクを調液する際に、水だけを溶解・分散媒としたインクでは記録メディア（紙など）への浸透性が悪く、画像が固定されないことが多い。また、インクとして打滴するための液物性としても不十分なことが多い。このため補助溶媒として水混和性の高沸点有機溶剤を使用する技術が、当該分野では一般的である。しかしながら、高沸点有機溶剤を多量に用いた場合、形成された画像が高湿条件下でにじみやすいという問題があることも判明した。

さらに、水性インクは腐敗しやすく、インクを長期間経時すると腐敗によって吐出性がさらに悪化してしまう。インク物性や吐出性を維持するために防腐剤を用いても、菌に耐性が備わってしまうので、その効果が不安定で維持され難いという問題もある。

上記したように、インクジェット記録用イエローインクについては、光、熱及び高湿度に対する画像保存性が優れていることと描画に際して吐出安定性が優れていることとの両立が十分に満たされてなく、その実現を市場から求められている。これに加えて、描画した画像の滲みを生じないこと、腐敗や他の原因での液物性の変動が起こらないことが必要である。

[背景技術の特許文献の一覧表]

上記の背景技術文献は、次ぎの通りである。

[特許文献 1]

特開昭 55-161856 号公報

[特許文献 2]

特開昭 61-36362 号公報

[特許文献 3]

特開平 2-212566 号公報

[特許文献 4]

特表平 11-504958 号公報

[特許文献 5]

特願 2000-80733 公報

[特許文献 6]

特開 2003-3086 号公報

[特許文献 7]

特開 2003-3099 号公報

[特許文献 8]

特開 2003-3109 号公報

[特許文献 9]

特開 2003-12952 号公報

[特許文献 10]

特開 2003-12956 号公報

本発明の目的は、前記の技術的背景の中で述べたインクジェット記録用イエローインクなどが抱えている問題点を解決することであり、具体的には、インクを経時させた後も、吐出安定性に優れ、しかも耐候性にも優れるインクジェット記録用インクを提供することである。

さらには、上記に加えて描画した画像の滲みが少ないインクジェット記録用インクを提供することである。

本発明の更なる目的は、上記吐出安定性、耐候性及び画像滲み抑止性を備えた上で、さらにマゼンタ及びシアンインクと組み合わせられて優れた色バランスの画質が得られるイエロー及びダークイエローインク並びにブラックインクを提供することである。

発明の開示

本発明の課題は、下記(1)～(28)に記載のインクジェット記録用インクによって達成された。これらのインクジェット記録用インクは、下記(29)の方法でインクジェット記録が行われるが、なかでも画像記録が下記(30)に記

載した画像記録材料の受像層に行なわれるときに発明の効果が顕著に発揮される。

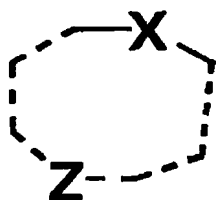
(1) λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.4 以下である染料を少なくとも 1 種、水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該インクを反射型受像媒体に印画した後に、ステータス A 青フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 (D_y) が、0.90～1.10 の点をインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾンを経常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の 80% となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-1} [\text{hour}^{-1}]$ 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

(2) $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.2 以下であることを特徴とする上記 (1) に記載のインクジェット記録用インク。

(3) 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載のインクジェット記録用イエローインク。

(4) 下記一般式 (A) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (A)



一般式 (A) において、X はカルボニルもしくはヘテロ原子を含有する基を表す。Z は環状有機物を構成可能な原子群を表す。

(5) 下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 種含有していることを特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (B)

X-Y-Z

一般式 (B) において、X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Y は、 $-W-(G)_1-(H)_n-$ で表される基を表す。ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(Q_4)-$ で表される基を表す。G は 2 価の連結基を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。X と Z は互いに結合して環を形成しても良い。K 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表す。

(6) 防腐剤を少なくとも 1 種含有することを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(7) 防腐剤が異なる 2 種以上のものであることを特徴とする上記 (6) に記載のインクジェット記録用インク。

(8) 沸点 150°C 以上の有機溶剤を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(9) 沸点 150°C 以上の有機溶剤を少なくとも 1 種と、沸点 150°C 未満の有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(10) 沸点 150°C 以上の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする上記 (8) または (9) に記載のインクジェット記録用インク。

(11) 沸点 150°C 未満の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする上記 (9) に記載のインクジェット記録用インク。

(12) 酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤を少なくとも 1 種を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (11) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(13) 該染料の 25°C における溶解度が $10(\text{g}/100\text{g 溶剤})$ 以上である水混和性有機溶剤をインク組成の 10 質量%以下の量で含有していることを特徴とする上記 (1) ~ (12) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(14) λ_{max} が 390nm から 470nm にあり、かつ下記一般式 (1) で表される染料の少なくとも 1 種を水性媒体中に溶解および/または分散してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式 (1)

 $A-N=N-B$

一般式(1)において、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。)

(15) 該インクの反射型受像媒体への印画領域について求めたインクのオゾンガスに対する強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-1} [\text{hour}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする上記(14)に記載のインクジェット記録用インク。

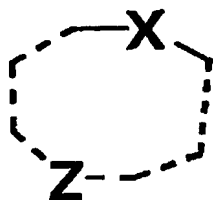
(16) $\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.4以下であることを特徴とする上記(14)又は(15)に記載のインクジェット記録用インク。

(17) $\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.2以下であることを特徴とする上記(16)に記載のインクジェット記録用インク。

(18) 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記(14)～(17)のいずれかに記載のインクジェット記録用イエローインク。

(19) 下記一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(14)～(18)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式(A)



一般式(A)において、Xはカルボニルもしくはヘテロ原子を含有する基を表す。Zは環状有機物を構成可能な原子群を表す。

(20) 下記一般式(B)で表される化合物を少なくとも1種含有していることを特徴とする上記(14)～(19)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (B) $X-Y-Z$

一般式 (B) において、X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Y は、 $-W-(G)_1-(H)_n-$ で表される基を表す。ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(Q_4)-$ で表される基を表す。G は 2 価の連結基を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。X と Z は互いに結合して環を形成しても良い。K 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表す。

(21) 防腐剤を少なくとも 1 種含有することを特徴とする上記 (14) ~ (20) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(22) 防腐剤が異なる 2 種以上のものであることを特徴とする上記 (21) に記載のインクジェット記録用インク。

(23) 沸点 150°C 以上の有機溶剤を含有することを特徴とする上記 (14) ~ (21) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(24) 沸点 150°C 以上の有機溶剤を少なくとも 1 種と、沸点 150°C 未満の有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする上記 (14) ~ (23) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(25) 沸点 150°C 以上の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする上記 (23) または (24) に記載のインクジェット記録用インク。

(26) 沸点 150°C 未満の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする上記 (24) に記載のインクジェット記録用インク。

(27) 酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする上記 (14) ~ (26) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(28) 該染料の 25°C における溶解度が 10 (g/100g 溶剤) 以上である水混和性有機溶剤をインク組成の 10 質量% 以下の量で含有していることを特徴とする上記 (14) ~ (27) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(29) 上記 (1) ~ (28) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(30) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット

記録方法であって、インク滴が上記（１）～（２８）のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

すなわち、上記の本発明のインクジェット記録用インクに用いる染料は、分光吸収特性としては λ_{\max} が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{\max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{\max} の吸光度 $I(\lambda_{\max})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$ が、0.4 以下である染料である。このような吸収極大波長と吸収長波端とを具備した染料はイエローとして高い明度と濃度が得られ、不都合な凝集性もないので吐出性も安定している。しかも本発明に用いられる染料は、上記ノ分光吸収特性に加えて、上記の規定の強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-1} [\text{hour}^{-1}]$ 以下という酸化に対する優れた耐性を有する染料である。したがって、発明の目的である吐出安定性と堅牢性とが両立していて、かつイエローとしての色相も優れた染料である。

このような分光吸収特性と耐オゾン堅牢性とを合わせ有する染料であれば、本発明に適用することができるが、その中でも一般式（１）で表される化合物が特に発明の目的に対して効果的である。

さらに、本発明のインクジェット記録用インクには、一般式（Ａ）の化合物を加えることによって、描画時における吐出安定性が一層向上し、一般式（Ｂ）の化合物を加えることによって色にじみが低減する。

また、色にじみの抑制は、インクの水性媒体の組成にも著しく依存していることが見出され、本発明では上記したように水混和性の溶剤、特に水混和性で高沸点の溶剤を存在させること、さらに低沸点溶剤、特に水混和性で低沸点の溶剤をも併用すること、かつ染料溶解度の高い水混和性溶剤の量を低い範囲にとどめることによって色にじみを一層低減させることができる。

また、インクに防腐剤（防菌剤）を用いることによってインク液の物性を安定に維持することが可能となり、それによって吐出性の不安定化を防止できる。とくに、２種類以上の防菌剤を併用すると、腐敗菌に耐性が生じにくく一層の長期吐出安定性を発揮することが可能となる。

なお、本発明のインクジェット記録用インクは、イエローインクとして用いられるが、それに限定されず、ダークイエローインクやブラックインクにも構成染料として用いられる。しかしながら、発明の効果を顕著に発揮できるのはイエローインクであるので、以下の明細書の記載は、イエローインクへの適用を主体として行うが、それに限定されるものではない。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的実施形態について詳細に説明する。

本明細書の記述において、「染料」は、広義に用いており、疑義を生じない限り水溶性の染料（狭義に染料）と水性媒体に分散性の顔料をまとめて指している。

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書においては、当業界の用法にしたがって記録紙やフィルムなどの「受像媒体」を「メディア」と表現することもある。また、ステータスA青フィルター光により濃度測定される「青光の分光領域」を測定対象が黄色であることから「イエロー領域」と呼ぶこともある。

本発明において使用するイエロー染料は、前記したように、またさらに詳しく後述するように、青の特定の分光吸収領域を有して、かつ吸収長波端の裾引きが短い波形であり、しかも耐酸化性に優れた特徴を有している。

耐酸化性については、該染料を用いたインクのおゾンガスに対する堅牢性を強制褪色速度定数を尺度として表したとき $5.0 \times 10^{-1} [\text{hour}^{-1}]$ 以下となし得る染料である。

本明細書におけるインクの強制褪色速度定数とは、以下の方法で求められる速度定数である。すなわち、インクセット中の当該インクのみを反射型受像媒体に印画して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色をステータスAフィルターを通して測定し、反射濃度が0.90～1.10の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度（＝100%）として、この画像を5mg/Lのおゾン濃度を常時維持するおゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の80%となるまでの時間を測定し、残存染料と時間関係が一次反応の速度式（褪色濃度と時間関係が一次式）に従うと仮定して、80%到達時間から褪色速度定数を求める。したがって、求められる褪色速度定数は当該インクによって印画された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

また、該イエロー染料は、酸化電位が1.0V（vs SCE）よりも貴である染料が好ましく、1.1V（vs SCE）よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2V（vs SCE）よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

酸化電位の値（ E_{ox} ）は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”（1954年 Interscience Publishers社刊）やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”（1980年 John

Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)で直流ポーラログラフィーにより測定した値(vs SCE)を染料の酸化電位とする。

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であり、特に吸収スペクトルにおける長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため λ_{max} が390nmから470nmにあり、吸収長波端の特性については、 $\lambda_{max} + 70 \text{ nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ に対する比 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.4以下であり、好ましくは0.3以下であり、より好ましくは0.2以下であり、0.15以下であればさらに好ましい。

本発明のインクには、このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料が用いられる。

また、本発明には、最大吸光度(λ_{max})が390~470nmにある下記一般式(I)で表される染料が好ましい。



一般式(1)において、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

前記複素環基を構成する複素環としては、5員環または6員環に属する複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N, O, S原子が好ましい。

前記一般式(1)において、Aで構成する複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラソロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2,6-ジアミノピリジン、ピラソロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラソロトリアゾールが特に好ましい。

Bを構成する複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

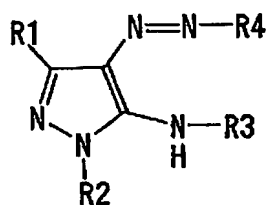
AおよびBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキ

シカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基及びイオン性親水性基が例として挙げられる。

一般式（１）の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも１つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および４級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

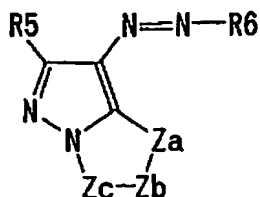
一般式（１）で表される染料の中でも、次ぎに示す一般式（２）、（３）及び（４）の染料が好ましい。

一般式（２）



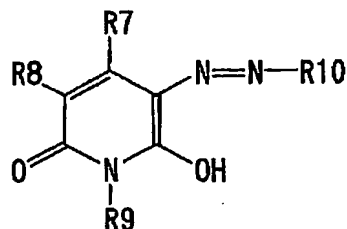
一般式（２）において、R１およびR３は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R２は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R４は複素環基を表す。

一般式 (3)



一般式 (3) において、R 5 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Z a は $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R 1 1)=$ を表し、Z b および Z c は各々独立して、 $-N=$ または $-C(R 1 1)=$ を表し、R 1 1 は水素原子または非金属置換基を表し、R 6 は複素環基を表す。

一般式 (4)



一般式 (4) において、R 7 および R 9 は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R 8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル、アリールスルホニル基、アシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R 1 0 は複素環基を表す。

前記一般式 (2)、(3) および (4) において、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、セーブチル、ヒドロ

キシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6乃至20のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオが含まれる。

R2（後述のR¹²）で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されていてもよく、置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒

素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

R 8 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

R 1, R 3, R 5, R 8 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび 3-カルボキシプロポキシが含まれる。

R 8 が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が 6 乃至 20 のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよび o-メトキシフェノキシが含まれる。

R 8 が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2 乃至 20 のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび 3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

R 8 が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R 8 が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 乃至 20 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

R 8 が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R7, R8, R9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

R2, R7, R8, R9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

R8が表すアルキルスルホニルおよびアリールスルホニル基の例には、メチルスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

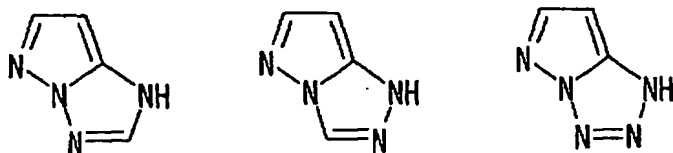
R2, R8が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至20のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

R8が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

R4, R6, R10で表される複素環基は、一般式(1)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

前記一般式(3)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R

11 は水素原子または非金属置換基を表す。R11 が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R1 が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(3)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。



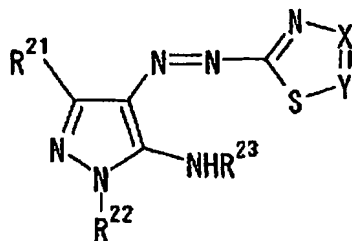
上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式(1)の複素環A, Bに置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

前記一般式(2)～(4)で表される染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記一般式(2)～(4)中の、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9の少なくともいずれかがイオン性親水性基である染料の他、前記一般式(2)～

(4)中の、R1～R11がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。これらのイオン性親水性基としては、一般式(1)の置換基の説明において述べたイオン性親水性基に属する基と同じ基が挙げられる。

上記一般式(2)、(3)及び(4)のうち、好ましいものは一般式(2)であるが、中でも下記一般式(2-1)で表されるものが特に好ましい。

一般式(2-1)

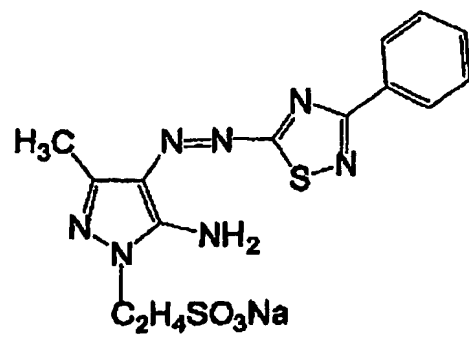


一般式(2-1)中、R²¹及びR²³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R²¹は、アリール基または複素環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は-CR²⁴を表す。R²⁴は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリー

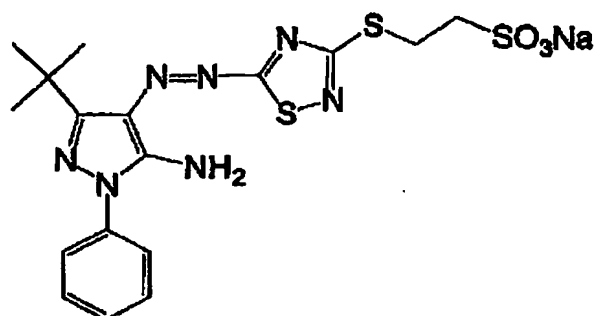
ルスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していてもよい。

以下に、本発明で使用される好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は特開平2-24191号、特開2001-279145号、特願2000-124832号を参考にして合成できる。

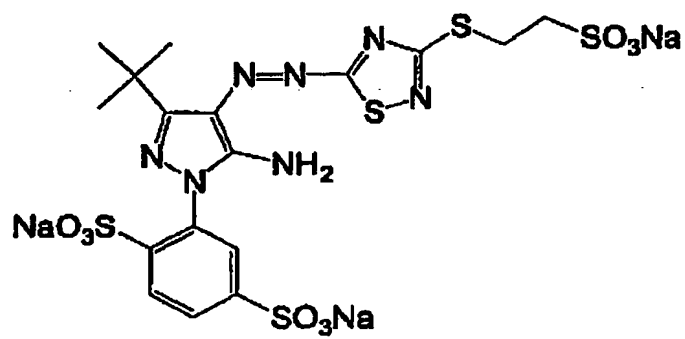
I - 1



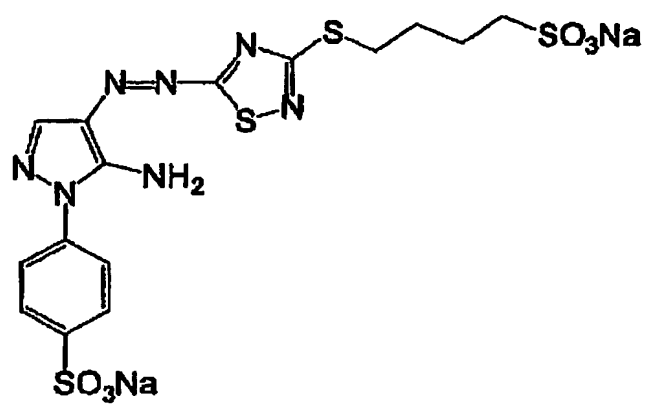
I - 2



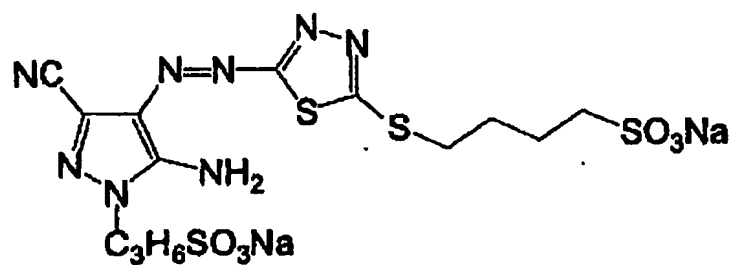
I - 3



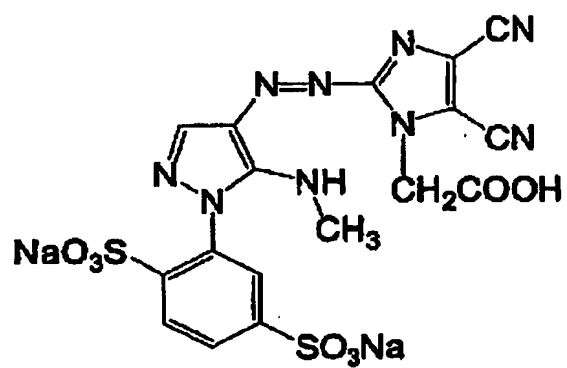
I - 4



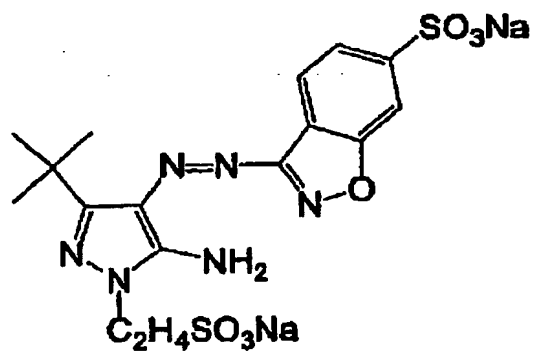
I - 5



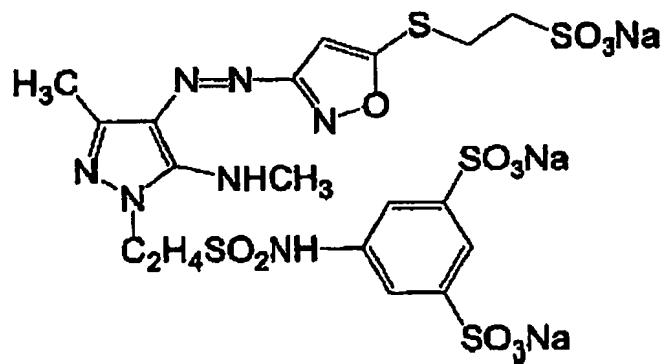
I - 6



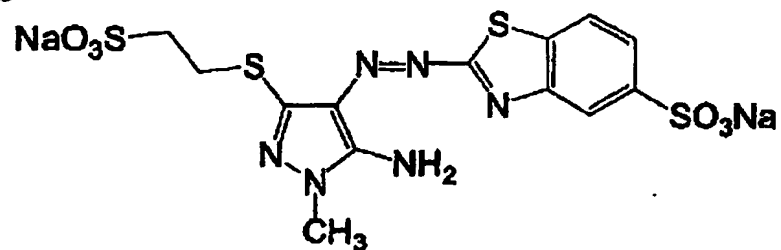
I - 7



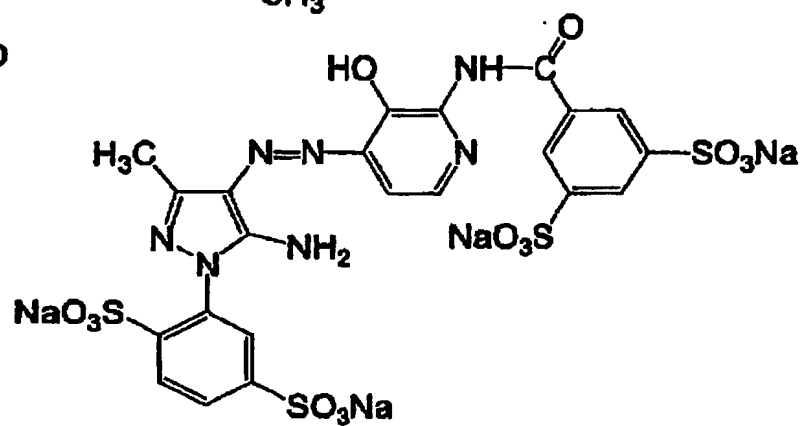
I - 8



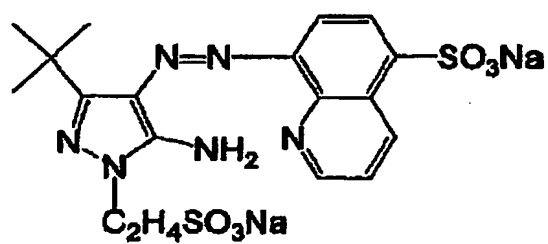
I - 9



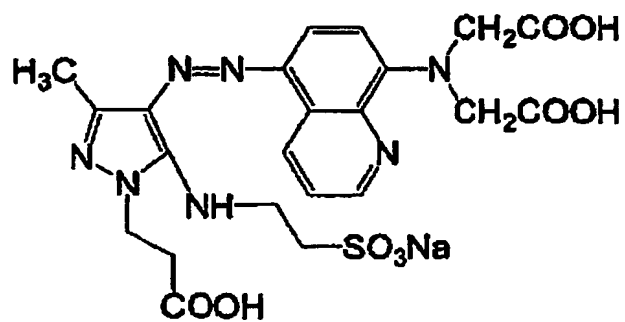
I - 10



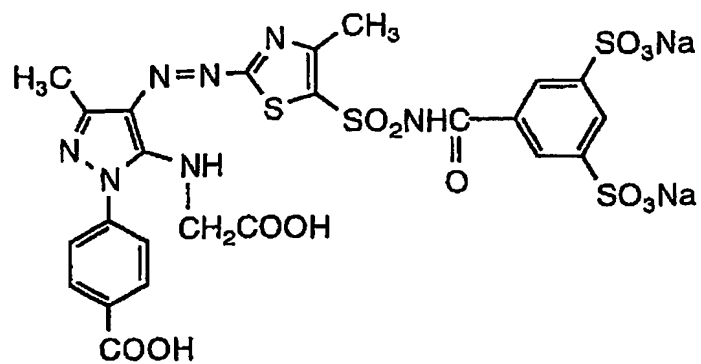
I - 11



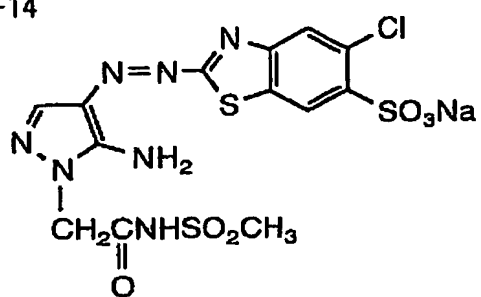
I - 12



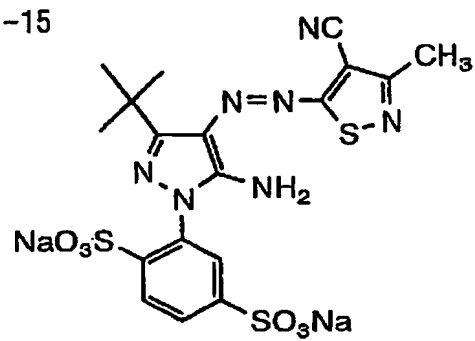
1-13



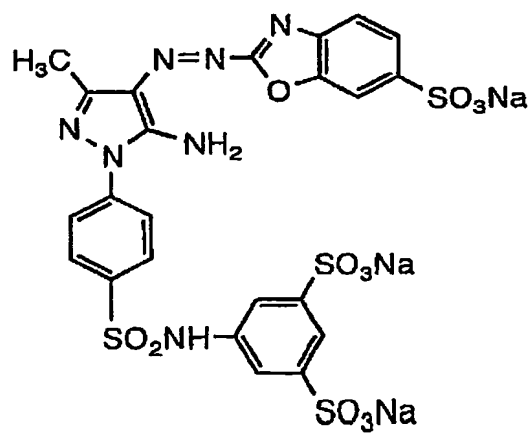
1-14



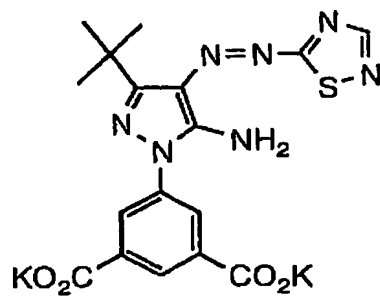
1-15

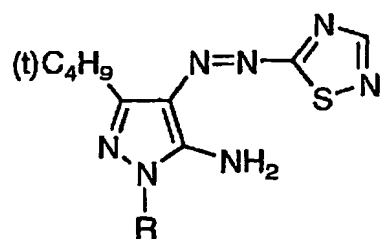


1-16

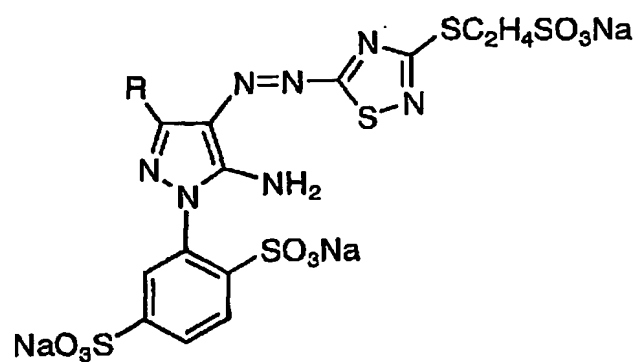


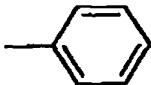
1-17

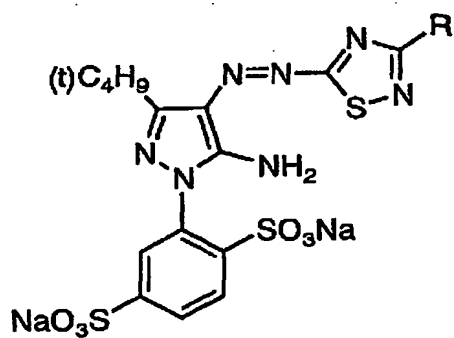


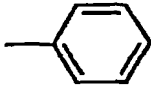


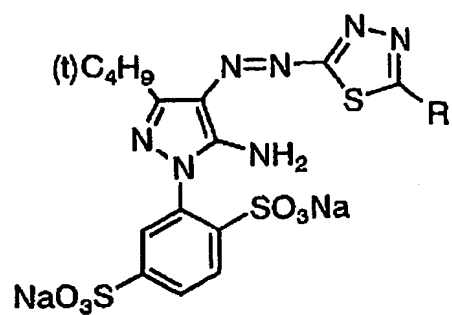
色素	R
I-18	CH ₃
I-19	C ₃ H ₆ SO ₃ Na
I-20	H
I-21	C ₂ H ₄ CN
I-22	
I-23	
I-24	
I-25	
I-26	
I-27	



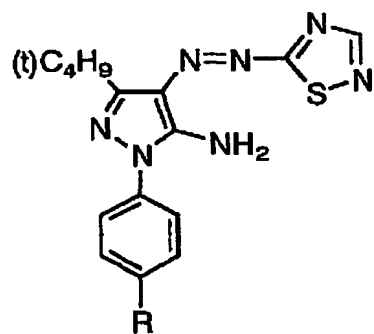
色素	R
I-28	CH ₃
I-29	
I-30	OC ₂ H ₅



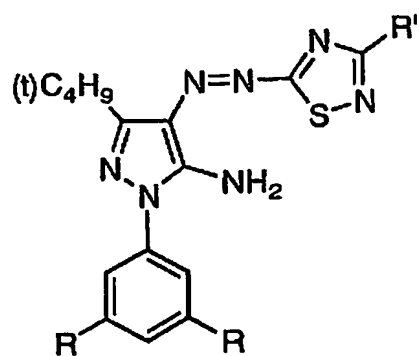
色素	R
I-31	
I-32	CH ₃
I-33	SC ₂ H ₄ SO ₃ Na
I-34	SO ₂ C ₂ H ₄ SO ₃ Na

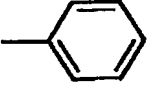
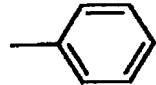


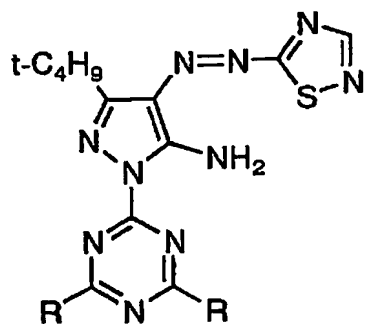
色素	R
I-35	H
I-36	CH ₃
I-37	



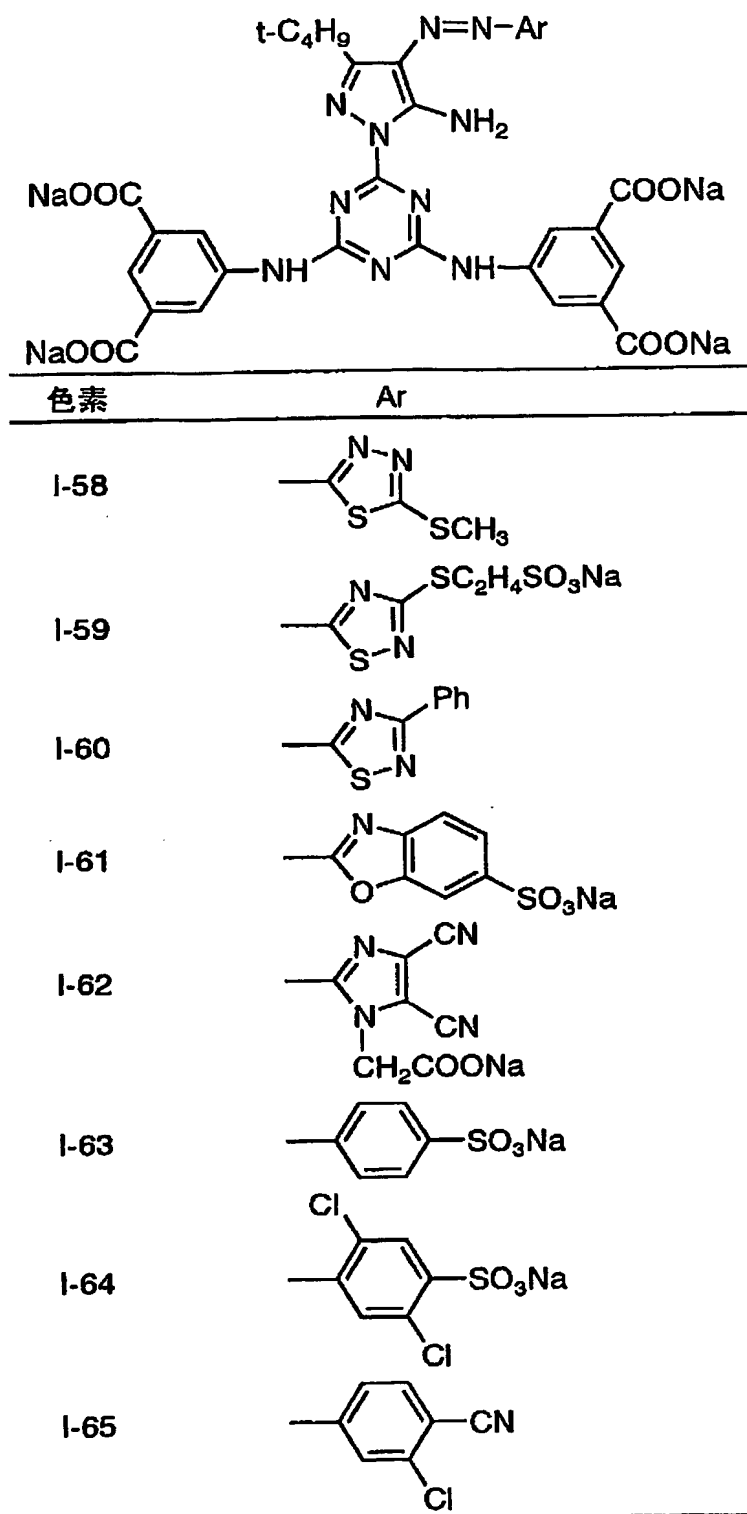
色素	R
I-38	COOC ₄ H ₉
I-39	CON(C ₄ H ₉) ₂
I-40	SO ₂ NHC ₁₂ H ₂₅
I-41	OC ₈ H ₁₇

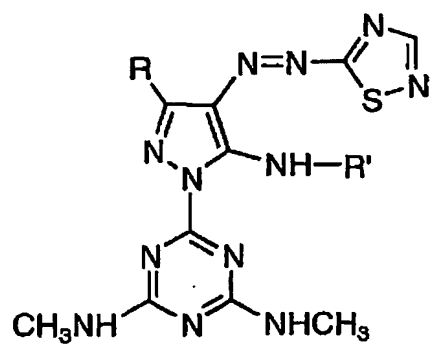


色素	R	R'
I-42	CON(C ₄ H ₉) ₂	H
I-43	COOC ₈ H ₁₇	H
I-44	CON(C ₄ H ₉) ₂	
I-45	CON(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃
I-46	H	
I-47	H	SC ₈ H ₁₇

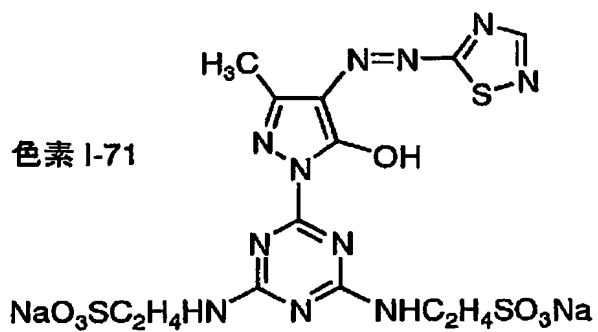


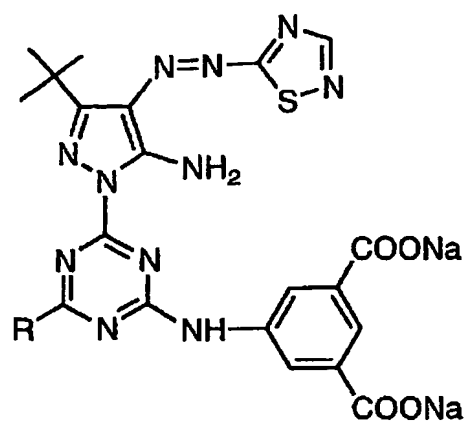
色素	R
I-48	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
I-49	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
I-50	
I-51	
I-52	
I-53	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
I-54	
I-55	
I-56	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$
I-57	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$



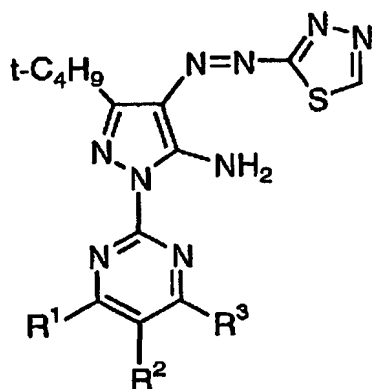


色素	R	R'
I-66	Ph	H
I-67	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
I-68	CH ₃	H
I-69	t-C ₄ H ₉	H
I-70	t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ COOH

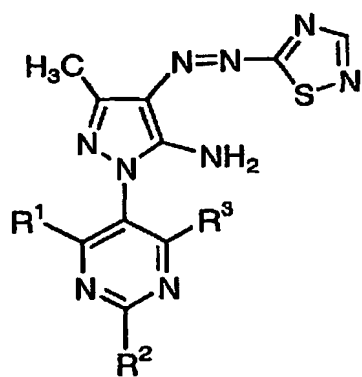




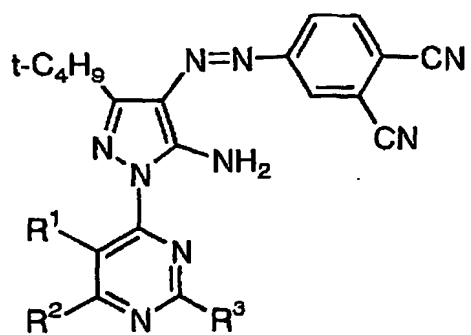
色素	R
I-72	H
I-73	OCH_3
I-74	OH
I-75	SO_3Na
I-76	F
I-77	



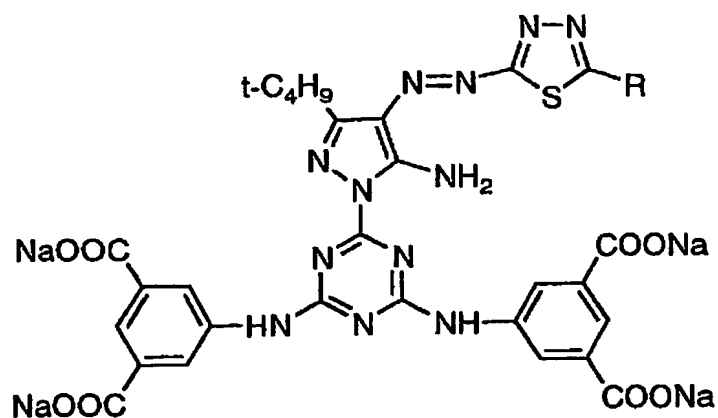
色素	R ¹	R ²	R ³
I-78	Cl	Cl	Cl
I-79	Cl	Cl	F
I-80	Cl	-CONHPh	Cl



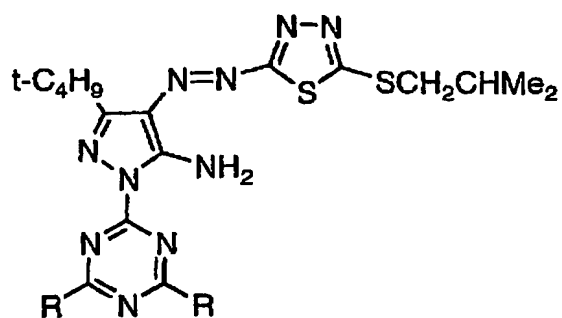
色素	R ¹	R ²	R ³
I-81	F	H	H
I-82	Cl	H	F



色素	R^1	R^2	R^3
I-83	H	F	F
I-84	F	F	H



色素	R
I-85	H
I-86	CH ₃
I-87	Ph
I-88	SCH ₂ COONa
I-89	SC ₂ H ₅
I-90	SC ₄ H ₉ -n
I-91	SCH ₂ CHMe ₂
I-92	SCHMeEt
I-93	SC ₄ H ₉ -t
I-94	SC ₇ H ₁₅ -n
I-95	SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
I-96	SC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉ -n
I-97	SCH ₂ CF ₃



色素	R
I-98	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
I-99	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
I-100	
I-101	
I-102	
I-103	
I-104	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13-n}$
I-105	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$
I-106	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
I-107	
I-108	

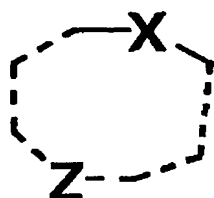
本発明のインクジェット記録用インクは、前記イエロー染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

また、該イエロー染料が、ダークイエローインクやブラックインクなどに用いられる場合も、それらのインクが適切な色相を呈し、かつインク中のすべての染料の含有量の和が上記の範囲にあるように設定される。

【0065】

本発明のインクは、さらにインク中に一般式(A)で表される化合物を含有するのが好ましい。一般式(A)中、Xはカルボニルもしくはヘテロ原子を含有する基を表す。

一般式(A)



Xの例としては、カルボニル基、オキシカルボニル基、炭酸エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、アミノ基、イミノ基、エーテル結合型酸素原子、チオエーテル結合型硫黄原子、リン酸誘導体基、ホスホン酸誘導体基、スルホニル基、スルホンアミド基、スルホニルウレア基などを挙げることができ、中でもアミド基が好ましい。

Zは環状有機物を構成可能な原子群を表す。Zは炭素原子のみで構成された環でもよいが、炭素原子の鎖の中にさらにヘテロ原子を含んでもよい。また、環が芳香族性を有してもよいし、有さないものでもよい。さらに環が複数縮合したタイプの化合物を形成してもよい。

一般式(A)で表される化合物は、その構造中に様々な置換基を有することができる。例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等)、アル

キニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等）、アミノ基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～12、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等）、アシル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなど）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～16、特に好ましくは炭素数 0～12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～20、より好ま

しくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルチオ等)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメシル、トシル等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルスルフィニル、フェニルスルフィニル等)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニル等)、シリル基(好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。

一般式(A)で表される化合物は、好ましくは単環で、常温常圧条件下で液体のものが好ましい。さらに、油溶性の構造、水溶性の構造のものなど種々のものが使用可能であるが、好ましくは水溶性の化合物である。

一般式(A)で表される化合物として好ましく使用されるものとしては、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、2-ピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、エチレン尿素、スルホラン、ピリジン、ピラジン、モルホリン、1-メチル-2-ピリドン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2,4,4-トリメチル-2-オキサゾリン等を挙げることができるが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

一般式 (A) で表される化合物の添加量は広い範囲で使用可能であるが、好ましくは、インクに対して 0.001 ~ 50 質量%、特に好ましくは、0.1 ~ 10 質量%である。

尚、一般式 (A) で表される化合物は、本発明のインクの吐出安定性及び描画面の色滲み防止に寄与するものであるが、本明細書中に記載の他の機能性成分と同様の機能を併せ有して該機能性成分の記載に包含される化合物もある。

本発明のインクは、さらにインク中に一般式 (B) で表される化合物を含有することも好ましい。

一般式 (B) $X-Y-Z$

一般式 (B) において、X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Y は、 $-W-(G)_k-(H)_n-$ で表される基を表す。

ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(Q_4)-$ で表される基を表し、好ましくはカルボニル基、スルホニル基である。

G は 2 価の連結基を表す。好ましい 2 価の連結基としてはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、エーテル結合型酸素原子、イミノ基、アルキルイミノ基、チオエーテル結合型硫黄原子、 $-V-$ で表される基 (V はヘテロ環を表す) などを挙げることができる。

G が表すアルキレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えばメチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 8-オクチレン基等が挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えばビニレン基等が挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えば 1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基等が挙げられる。

$Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。

$Q_1 \sim Q_4$ が表すアルキル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基は、好ましくは炭素数 2~30 であり、より好ましくは炭素数 2~15 である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。

アルキニル基は、好ましくは炭素数 2~30 あり、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。

アリール基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基、ピレニル基などが挙げられる。

ヘテロ環基及びヘテロアリール基は、好ましくは 5 または 6 員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数 2~30 あり、より好ましくは炭素数 2~15 である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。

前記 V で表されるヘテロ環もここに述べたヘテロ環基と同義である。

アルコキシ基は、好ましくは炭素数 1~30 であり、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30 あり、より好ましくは炭素数 6~15 である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。

ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロ環アミノ基及びヘテロアリールアミノ基におけるヘテロ環の例は前述したものと同様である。

アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基におけるアミノ基は 1 ないし 2 級のいずれであってもよい。

これら G, $Q_1 \sim Q_4$ の各基は、置換可能である場合は、置換基を有してもよく、その置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、1~3 級アミノ基、イミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ウレタン基、ウレイド基及び

炭酸エステル基を挙げることができる。中でも、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、特に好ましくはアルキル基、アリール基である。

置換基がハロゲン原子である場合、好ましいハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

置換基がアルキル基である場合のアルキル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基は、好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。

アルキニル基は、好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。

アリール基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ビレニル基などが挙げられる。

ヘテロ環基は、好ましくは 5 または 6 員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。

1~3 級アミノ基は、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基などであり、好ましくは 3 級アミノ基であり、炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~16 であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基は、 $-CR_{11}=NR_{12}$ または $-N=CR_{13}R_{14}$ で表される基あり、ここで $R_{11} \sim R_{14}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1~3 級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数 1~30 あり、より好ましくは炭素数 1~15 である。

アルコキシ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基シなどが挙げられる。

アルキルチオ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。

アリールチオ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。

カルボンアミド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。

スルホンアミド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

カルバモイル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。

スルファモイル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。

アルキルカルボニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。

アリールカルボニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。

アルキルスルホニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。

アリールスルホニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基などが挙げられる。

アルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

アリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。

アリールカルボニルオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。

ウレタン基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。

ウレイド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。

炭酸エステル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。

これらの置換基の中でも、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、特に好ましくはアルキル基、アリール基である。

X と Z は、好ましくは水素原子もしくはアルキル基が置換したアミノ基である。X と Z は、互いに結合して環を形成しても良い。K 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表し、好ましくは 0 である。

一般式 (B) で表される化合物の好ましい添加量は広い範囲で用いてよいが、好ましくはインク中の 0.1~80 質量%、さらに好ましくは 1~50 質量%である。

以下に一般式 (B) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

(具体例)

尿素

メチル尿素

N, N' ジメチル尿素

テトラメチル尿素

エチル尿素
テトラエチル尿素
エチレン尿素
イミダゾリジノン
スルホニル尿素
オキサミド
ヘキサメチルホスホトリアミド(HMPA)
オキサゾリジノン
4-イソプロピルオキサゾリジノン
2-メチル-2-オキサゾリン
2-エチル-2-オキサゾリン
ヒドロキシ尿素
テトラヒドロ-2-ピリミドン
セミカルバジド
ビューレット
グリコールウリル
ヒダントイン
1-メチルヒダントイン
5, 5-ジメチルヒダントイン
5-ヒダントイン酢酸
アラントイン
パラバン酸
ウラソール
4-メチルウラソール
5, 6-ジヒドロウラシル
バルビツール酸
1, 3-ジメチルバルビツール酸
ジメチルオキサミド
マロンジアミド
コハクアミド
アジパミド
セバシンアミド
フマルアミド
2-オキサゾリドン
3-メチル-2-オキサゾリジノン

2, 5-オキサゾリジンジオン

一般式(B)で表される上記の化合物を含有することによって、インクの吐出安定性が向上し、かつその効果は持続的であって、インクジェットプリンターに装填された状態で経時しても優れた吐出性は維持される。

本発明のインクは、さらにインク中に防腐剤を含有することが好ましい。

本発明において、防腐剤とは微生物、特に細菌・真菌(カビ)の発生、発育を防止する機能を有するものを指す。

本発明に使用可能な防腐剤としては、種々のものが使用可能である。

重金属イオンを含有する無機物系の防腐剤(銀イオン含有物など)や塩類をまぜ挙げるができる。有機系の防腐剤としては、第4級アンモニウム塩(テトラブチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等)、フェノール誘導体(フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、キシレノール、ビスフェノール等)、フェノキシエーテル誘導体(フェノキシエタノール等)、複素環化合物(ベンゾトリアゾール、プロキセル(PROXEL)、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等)、酸アミド類、カルバミン酸、カルバメート類、アミジン・グアニジン類、ピリジン類(ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド等)、ジアジン類、トリアジン類、ピロール・イミダゾール類、オキサゾール・オキサジン類、チアゾール・チアジアジン類、チオ尿素類、チオセミカルバジド類、ジチオカルバメート類、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類、スルファミド類、抗生物質類(ペニシリン、テトラサイクリン等)、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、およびその塩など種々のものが使用可能である。また、防腐剤としては防菌防黴ハンドブック(技報堂: 1986)、防菌防黴剤事典(日本防菌防黴学会事典編集委員会編)等に記載のものも使用し得る。

これらの化合物は油溶性の構造、水溶性の構造のものなど種々のものが使用可能であるが、好ましくは水溶性の化合物である。

中でも本発明では、これらの防腐剤を2種以上併用して使用すると、インクの長期間の経時における吐出安定性が格段に向上し、本発明の効果がさらに良好に発揮される。2種以上組み合わせる場合、その防腐剤種は異なった化学構造の骨格を有するものであることが好ましい。また、2種以上の防腐剤を含有する場合には、少なくとも1種の防腐剤が、複素環化合物であることが好ましい。例えば、複素環化合物と抗生物質の組み合わせ、複素環化合物とフェノール誘導体との組み合わせ等が好ましく挙げられる。2種の防腐剤を組み合わせる場合の含有量比

は、特に限定的ではないが、防腐剤 A / 防腐剤 B = 0.01 ~ 100 (質量比) の範囲が好ましい。

防腐剤の添加量は広い範囲で使用可能であるが、好ましくは、0.001 ~ 10 質量%、より好ましくは、0.1 ~ 5 質量%である。

防腐剤は、上記機能によりインクの吐出安定性に寄与するものであるが、さらに染料の凝集などの状態変化が抑止され、色相も安定に維持される。また、本明細書中に記載の他の機能性成分と同様の機能を併せ有していて該機能性成分の記載に包含される化合物もある。

本発明のインクには、前記本発明に係るイエロー染料とともにフルカラーの画像を得るため、また色調を整える（とくにダークイエローインクやブラックインクに用いる場合）ために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

併用される染料は、狭義の染料(単分散色素)でも顔料でもよく、染料主体のインクに、水に不溶な顔料が分散されて含有されていてもよいし、顔料主体のインクに水溶性染料が含有されていてもよい。

一つのインク組成物中に一般式 (I) で表される染料と別の染料又は顔料とが組合わされて存在する場合、その合計の濃度は、0.2 ~ 20 質量%、より好ましくは、0.5 ~ 15 質量%である。

これら本発明に係るイエロー染料例えば一般式 (1) で表される染料以外に併用してもよい染料は、同一主吸収域のインクセット中のインク中又は該インクセットと組み合わせる異なる主吸収域のインク又はインクセットに用いられるが、これらの併用される色素の例としては以下を挙げることが出来る。

トリアリールメタン染料、アントラキノン染料、アントラピリドン染料、アゾメチン染料、アゾ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、オキソノール染料等当該分野で公知の染料を単独または組み合わせて使用することが可能である。

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラソロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリ

ジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラソロン類、ピラソロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、

110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127 : 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52 : 1、172

C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、

28、29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック 8、

等が挙げられる。

また、本発明のインク組成物には、前記染料とともに、フルカラーの画像を得るための色調を整えるために、他の色材を併用してもよい。併用することができる他の色材の例としては、以下の顔料を挙げることができる。

本発明に用いられる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989 年刊)、「最新顔料応用技術」CMC 出版(1986 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版(1984 年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993 年刊) 等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料の C. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53 など、赤系顔料の C. I. Pigment Red 101, 108 など、青系顔料の C. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1 など、黒系顔料の C. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料の C. I. Pigment White 4, 6, 18, 21 などを挙げることができる。

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえば C. I. Pigment Blue 60 など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同 15:2、同 15:3、同 15:4、同 15:6 などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許 860475 号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16 である無金属フタロシアニン、中心金属が Zn、Ni、Ti であるフタロシアニンなど、中でも好ましいものは C. I. Pigment Blue 15:3、同 15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment

Red 3、同 5、同 11、同 22、同 38、同 48:1、同 48:2、同 48:3、同 48:4、同 49:1、同 52:1、同 53:1、同 57:1、同 63:2、同 144、同 146、同 184) など、中でも好ましいものは C. I. Pigment Red 57:1、同 146、同 184)、キナクリドン系顔料 (好ましい例としては C. I. Pigment Red 122、同 192、同 202、同 207、同 209、C. I. Pigment Violet 19、同 42、なかでも好ましいものは C. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料 (好ましい例としてはキサンテン系の C. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同 2、同 3、同 27、同 39)、ジオキサジン系顔料 (例えば C. I. Pigment Violet 23、同 37)、ジケトピロロピロール系顔料 (例えば C. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料 (例えば C. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料 (例えば C. I. Pigment Violet 5:1、同 31、同 33)、チオインジゴ系 (例えば C. I. Pigment Red 38、同 88) が好ましく用いられる。

黄色顔料としては、アゾ顔料 (好ましい例としてはモノアゾ顔料系の C. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系の C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系の C. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系の C. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180 など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料 (好ましい例としては C. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139 など)、キノフタロン顔料 (好ましい例としては C. I. Pigment Yellow 138 など)、フラパントロン顔料 (例えば C. I. Pigment Yellow 24 など) が好ましく用いられる。

黒顔料としては、無機顔料 (好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト) やアニリンブラックを好ましいものとして挙げる事ができる。

この他、オレンジ顔料 (C. I. Pigment Orange 13, 16 など) や緑顔料 (C. I. Pigment Green 7 など) を使用してもよい。

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質 (例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアソニウム塩から生じるラジカルなど) を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹸の性質と応用 (幸書房)
- ② 印刷インキ印刷 (CMC 出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術 (CMC 出版 1986)

④ 米国特許 5,554,739 号、同 5,571,311 号

⑤ 特開平 9-151342 号、同 10-140065 号、同 10-292143 号、同 11-166145 号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアソニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平 3-69949 号、欧州特許 549486 号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で $0.01 \sim 10 \mu$ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu$ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986)に記載がある。

次に、本発明のインクジェット記録用インクセットの各構成インクに含有され得る他の成分について説明する。

各構成インクは、界面活性剤を含有することができ、これにより、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

界面活性剤の含有量はインクに対して $0.001 \sim 15$ 質量%、好ましくは $0.005 \sim 10$ 質量%、更に好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%である。

各構成インクは、水性媒体中に染料などの構成成分と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

本発明のインクは、さらにインク中に、沸点 150℃以上の有機溶剤を少なくとも 1 種を含有するのが好ましく、さらに沸点 150℃以上の有機溶剤を少なくとも 1 種と、沸点 150℃未満の有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有するのがより好ましい。これらの有機溶剤とは、当該分野ではインクジェット記録用インクの乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料であり、水混和性である有機溶媒が特に好ましく使用される。とくに、描画された画像の色にじみ抑するには、これらの有機溶剤が水混和性であることによって発現する。このような化合物としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶

剤は、2種類以上を併用してもよい。

本発明では特に沸点が沸点 150℃以上の有機溶剤を少なくとも1種と、沸点 150℃未満の有機溶剤を少なくとも1種併用するという特徴を有するが、沸点 150℃未満の低沸点溶剤としては、上記した例の中では、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル等を挙げることができる。この中でも、アルコール系溶媒が特に好ましい。

沸点 150℃以上の有機溶剤は、上記挙げた中から選択可能であるが、こちらもやはりアルコール系溶媒が特に好ましい。

これらの水混和性有機溶剤は、総量でインク中に5～60質量%含有することが好ましく、特に好ましくは10～45質量%である。

また、低沸点溶剤、高沸点溶剤ともにそれぞれ2種以上を選択して使用することも可能である。低沸点溶剤の全有機溶剤中の比率は1～80質量%が好ましく、特に好ましくは全有機溶媒中の5～50質量%である。

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

前記の本発明に用いることができる染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を非水溶性の高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる非水溶性高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオク

チルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリー２－エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ－２－エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、２－エチルヘキシルベンゾエート、２，４－ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、２－エチルヘキシル－*p*－ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、*N*，*N*－ジエチルドデカンアミド、*N*，*N*－ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、２，４－ジ－*tert*－アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ－２－エチルヘキシル、テトラデカン酸２－ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（*N*，*N*－ジブチル－２－ブトキシ－５－*tert*－オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量１０％～８０％のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、２，４－ジ－*tert*－アミルフェノール、４－ドデシルオキシフェノール、４－ドデシルオキシカルボニルフェノール、４－（４－ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノール）、カルボン酸類（例えば、２－（２，４－ジ－*tert*－アミルフェノキシ酪酸、２－エトキシオクタンデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ－２（エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で０．０１～３倍量、好ましくは０．０１～１．０倍量で利用できる。

これらの非水溶性高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（２－エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（*N*－*tert*ブチルアクリルアミド）〕で使用してもよい。

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第 2,322,027 号、同第 2,533,514 号、同第 2,772,163 号、同第 2,835,579 号、同第 3,594,171 号、同第 3,676,137 号、同第 3,689,271 号、同第 3,700,454 号、同第 3,748,141 号、同第 3,764,336 号、同第 3,765,897 号、同第 3,912,515 号、同第 3,936,303 号、同第 4,004,928 号、同第 4,080,209 号、同第 4,127,413 号、同第 4,193,802 号、同第 4,207,393 号、同第 4,220,711 号、同第 4,239,851 号、同第 4,278,757 号、同第 4,353,979 号、同第 4,363,873 号、同第 4,430,421 号、同第 4,430,422 号、同第 4,464,464 号、同第 4,483,918 号、同第 4,540,657 号、同第 4,684,606 号、同第 4,728,599 号、同第 4,745,049

号、同第 4,935,321 号、同第 5,013,639 号、欧州特許第 276,319A 号、同第 286,253A 号、同第 289,820A 号、同第 309,158A 号、同第 309,159A 号、同第 309,160A 号、同第 509,311A 号、同第 510,576A 号、東独特許第 147,009 号、同第 157,147 号、同第 159,573 号、同第 225,240A 号、英国特許第 2,091,124A 号、特開昭 48-47335 号、同 50-26530 号、同 51-25133 号、同 51-26036 号、同 51-27921 号、同 51-27922 号、同 51-149028 号、同 52-46816 号、同 53-1520 号、同 53-1521 号、同 53-15127 号、同 53-146622 号、同 54-91325 号、同 54-106228 号、同 54-118246 号、同 55-59464 号、同 56-64333 号、同 56-81836 号、同 59-204041 号、同 61-84641 号、同 62-118345 号、同 62-247364 号、同 63-167357 号、同 63-214744 号、同 63-301941 号、同 64-9452 号、同 64-9454 号、同 64-68745 号、特開平 1-101543 号、同 1-102454 号、同 2-792 号、同 2-4239 号、同 2-43541 号、同 4-29237 号、同 4-30165 号、同 4-232946 号、同 4-346338 号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で 0.01～3.0 倍量、好ましくは 0.01～1.0 倍量で使用する。

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約 30℃以上 150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例え

ば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417~418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。

例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）119ページに記載がある。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μ l中で5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V. GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

本発明で得られたインクジェット記録用インクセット及びその構成インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を

起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが4～11に調整されていることが好ましい。pHが4未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニウム等が挙げられる。また、前記有機酸としては、酢

酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸等が挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクローチャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで20～60 mN/mが好ましい。さらに25～45 mN/mが好ましい。

本発明に用いられるインクの粘度は30 mPa・s以下が好ましい。更に20 mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)ー材料の開発動向・展望調査ー」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振と

うによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディソルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はL B K P、N B K P等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P等の機械パルプ、D I P等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、T Gカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用し

てもよい。

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、

ベンゾフェノン等のベンソトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が

挙げられる。

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパタ

ーンをすべて含む。

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色材を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

[実施例]

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例 1）

<インクセット試料の作製>

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 1mol/l の塩酸もしくは水酸化カリウムを用いて pH を 6.0 に調製し、平均孔径 0.25μm のマイクロフィルタでマイクロフィルタで減圧濾過してイエロー用インク Y-101 を調製した。

〔イエローインク Y-101 処方〕

（固形分）

本発明のイエロー染料（例示化合物 I-58）	35g/l
（λ _{max} ：445nm、I（λ _{max} +70nm）/I（λ _{max} ）：0.013）	
プロキセル（4,5-ヘンソイソチアゾリシン-3オン）	5g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル（DGB）	100g/l
グリセリン（GR）	115g/l
ジエチレングリコール（DEG）	70g/l
2-ピロリドン（PRD）	35g/l
トリエタノールアミン（TEA）	8g/l
サーフィノール STG（SW）	10g/l

さらに上記処方でマゼンタ染料（A）ならびにシアン染料（B）を加えたダークイエローインク液 DY-101 を調製した。

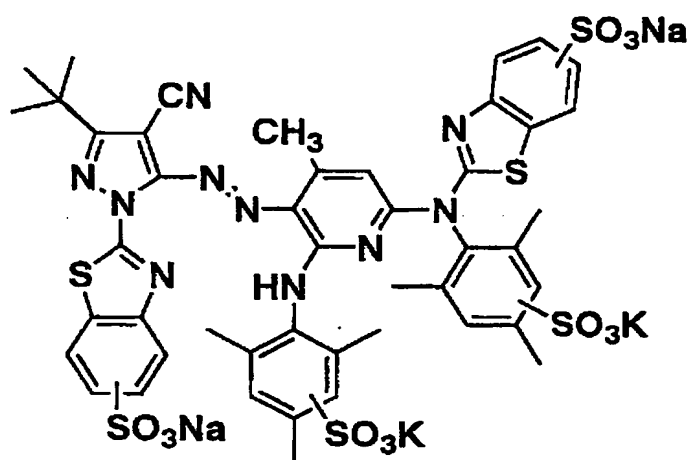
〔ダークイエローインク DY-101 処方〕

（固形分）

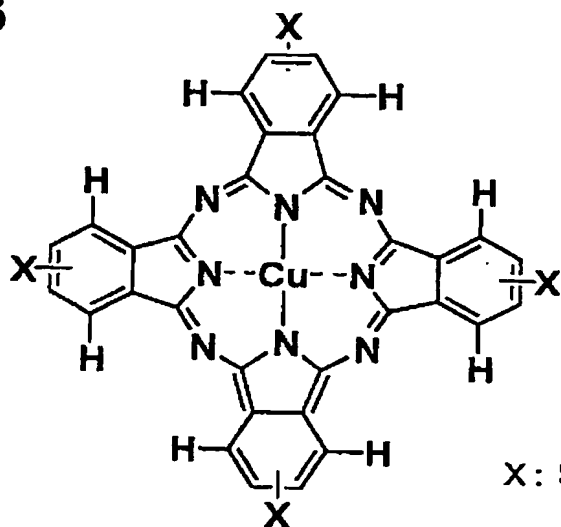
本発明のイエロー染料（例示化合物 I-58）	35g/l
------------------------	-------

マゼンタ染料 (A)	2g/l
シアン染料 (B)	2g/l
プロキセル (4,5-ヘンソイソチアゾリシオン-3オン)	5g/l
(液体成分)	
トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB)	100g/l
グリセリン (GR)	115g/l
ジエチレングリコール (DEG)	70g/l
2-ピロリドン (PRD)	35g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノール STG (SW)	10g/l
染料	

A



B

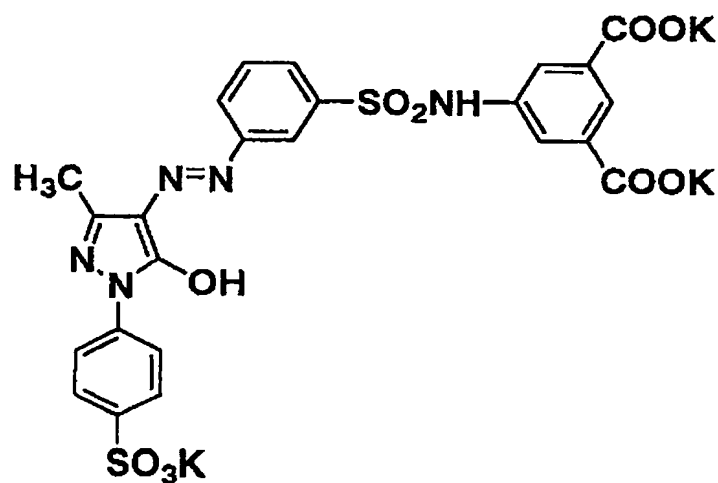
X: $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$

ここで使用したイエロー染料(I-58)の酸化電位は、染料の 1mmol/l 水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー(CV)法、回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、1.0V(vs SCE)以上であった。

これらのインクに対して、上記イエロー染料 I-58 の代わりに比較染料として、次の2種の染料を用いたイエローインクならびにダークイエローインクも同様に作製した(染料以外の添加物組成は同じ)。

- 1) 酸化電位が 1.0V(vs SCE)以下である下記構造のイエロー染料(染料(C)と呼ぶ)。

C



2) $I(\lambda_{\max})/I(\lambda_{\max}+70\text{nm}) > 0.4$ である下記構造のイエロー染料 [C. I. (カラーインデックス) 記載のディレクトイエロー 11 (direct yellow 11), 染料 (D) と呼ぶ]。

なお、イエロー染料 (C) の $I(\lambda_{\max})/I(\lambda_{\max}+70\text{nm})$ は、0.4 以下であり、イエロー染料 (D) の酸化電位は 1.0V(vs SCE) 以下であった。

また、インクの参考タイプとしてエプソン (株) 社製の PM-950C のイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、表 1 に示すイエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

(表 1)

No.	イエロー染料
PM-950C (Y,DY) (参考例)	—
Y-101, DY-101 (本発明)	I-58
Y-102, DY-102 (比較例)	C
Y-103, DY-103 (比較例)	D

さらに、Y-101, DY-101 のインク処方に表 2 に示す添加物を加えた以外は、全く同じ組成の Y-104~109 及び DY-104~109 のインクを調製し、それらを用いて表 2 に示す組み合わせのインクセットを作製した。

(表 2)

No.	添加物
Y-104, DY-104 (本発明)	ヒドロキシエチルアセテート 15g/l
Y-105, DY-105 (本発明)	尿素 15g/l
Y-106, DY-106 (本発明)	エチレン尿素 15g/l
Y-107, DY-107 (本発明)	ビューレット 15g/l
Y-108, DY-108 (本発明)	スルホニルウレア 15g/l
Y-109, DY-109 (本発明)	HMPA 15g/l

これらのインクをエプソン社製インクジェットプリンター PM-950C のイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装着し、その他の色のインクは PM-950C のインクを用いて、階段状に濃度が変化したイエローの単色画像パターン (いわゆる階段ウェッジ) ならびにグレー (中性色) の画像パターン (中性色の階段ウェッジ) を描画して下記の色素残存率測定用試料とし、別に下記のように文字を印字して吐出安定性試験試料とした。また、これとは別に ISO/JIS 12640 のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。画像シートは富士写真フイルム (株) 製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画

彩」を使用し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を下記によって行った。

(評価実験)

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターに装着し全ノズルからのインクの吐出を確認した後プリンターを止め、15℃30%RHの環境にプリンターを72時間放置し、その後A4サイズ受像紙100枚に文字出力し、以下の基準で評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B : 印字の乱れのある出力が発生する

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

2) イエロー色素の画像保存性については、パターン描画試料を用いて、以下の評価を行った。

①光堅牢性は印字直後の画像濃度 C_i を国際規格ISO-5規定の反射濃度測定光学系を用いた反射濃度計(X-Rite 310)にて測定した後、アトラスエレクトリックデバイス社製光堅牢性試験機(ウェザーオーメーター: Atlas Weather-0-meter C165)を用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し染料残存率($100 \times C_f / C_i$)を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

②熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

③耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル: OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

なお、上記 A, B, C のランクによる評価とオゾンガスに対する褪色速度定数との関係は下記のとおりである。

A : 褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-1} \text{ hour}^{-1}$ 以下

B : 褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ hour}^{-1}$

C : 褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-1} \text{ hour}^{-1}$ 以上

得られた結果を表 3 に示す。

(表 3)

No.	吐出性	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Y,DY)(参考例)	A	B	B	C
Y-101, DY-101 (本発明)	B	A	A	A
Y-102, DY-102 (比較例)	B	C	B	C
Y-103, DY-103 (比較例)	B	C	B	C
Y-104, DY-104 (本発明)	B	A	A	A
Y-105, DY-105 (本発明)	A	A	A	A
Y-106, DY-106 (本発明)	A	A	A	A
Y-107, DY-107 (本発明)	A	A	A	A
Y-108, DY-108 (本発明)	A	A	A	A
Y-109, DY-109 (本発明)	A	A	A	A

表 3 の結果から、本発明のインクを使用したインクセットの系では評価項目のすべての性能が比較例に対して優れている (Y-106, DY-106 の系 ~ Y-109, DY-109 の系の場合) か、吐出安定性は同等でも堅牢性の各項目がいずれも比較例に対して優れている (Y-101, DY-101 の系及び Y-105, DY-105 の系の場合)。すなわち本発明例の中でも、一般式 (B) の化合物を含有させたインクセット (Y-106, DY-106 の系 ~ Y-109, DY-109 の系の場合) では、特に優れている。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料 (D) を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたが、本発明例は、いずれも良好な画質であった。

(実施例 2)

実施例 1 における Y-101 と同様の操作によって下記処方のイエローインク液 Y-201 を調製した。

〔イエローインク Y-201 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58) 35g/l
 $(\lambda_{\max}: 445\text{ nm}, I(\lambda_{\max}+70\text{ nm})/I(\lambda_{\max}): 0.013)$

ベンゾトリアゾール (BTZ) 0.08g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB) 80g/l

グリセリン (GR) 150g/l

ジエチレングリコール (DEG) 80g/l

2-ピロリドン (PRD) 100g/l

トリエタノールアミン (TEA) 8g/l

サーフィノール STG (SW) 10g/l

Y-201 に対して、以下の表 4 のように溶剤種を変更したインク Y-202 ~ 206 をそれぞれ作製した。尚、イエロー染料「YI-58」は、前述の例示化合物 I-58 を示す表記であり、他の化合物についても同様である。

(表 4)

	Y-201	Y-202	Y-203	Y-204	Y-205	Y-206
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g
DEG	80g	80g	100g	—	—	—
GR	150g	150g	150g	100g	100g	100g
TGB	80g	80g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	100g	—	—	—	—	—
TEG	—	—	—	100g	—	50g
MFG	—	—	—	—	100g	50g
DMI	—	100g	—	—	—	—
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

* : 水を加えてすべて 1リットルの完成量とした。

PRD : 2-ピロリドン、DMI : 1,3-ジメチルイミダゾリジノン

MFG : 1-メトキシ-2-プロパノール、TEG : トリエチレングリコール

さらに上記処方でマゼンタ染料ならびにシアン染料を加えたダークイエローインク液 DY-201 を調製した (マゼンタ及びシアン染料 (A), (B) は、実施例 1 に示したものと同一)。

[ダークイエローインク DY-201 処方]

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35 g / 1
マゼンタ染料 (A)	2 g / 1
シアン染料 (B)	2 g / 1
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08 g / 1
(液体成分)	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)	70 g / 1
グリセリン (GR)	160 g / 1
ジエチレングリコール (DEG)	80 g / 1
2-ピロリドン (PRD)	110 g / 1
トリエタノールアミン (TEA)	8 g / 1
サーフィノール STG (SW)	10 g / 1

尚、上記マゼンタ染料 (A) 及びシアン染料 (B) は実施例 1 に示したものである。

DY-201 に対して、インク処方を変更したダークイエローインク DY-202 ~ 206 を下表 2 の処方で調製した。

(表 5)

	DY-201	DY-202	DY-203	DY-204	DY-205	DY-206
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
A	2g	2g	2g	2g	2g	2g
B	2g	2g	2g	2g	2g	2g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	5g	5g	5g	5g	5g	5g
DEG	80g	80g	100g	—	—	—
GR	160g	160g	150g	100g	100g	100g
TGB	70g	70g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	110g	—	—	—	—	—
TEG	—	—	—	100g	—	50g
MFG	—	—	—	—	100g	50g
DMI	—	110g	—	—	—	—
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

*：水を加えてすべて 1リットルの完成量とした。

ここで実施例 1 で比較用染料として使用したイエロー染料 C 及び D をここでも比較用染料として用いてイエローインク Y-207 及び Y-208 並びにダーク

イエローインクDY-207及びDY-208も同様に作製した（染料以外のインク組成はY-201又はDY-201と同様）。

また、インクの参考試料としてエプソン（株）社製のPM-950Cのイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、下記表6記載のイエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

(表6)

試料 No.	イエロー染料
PM-950C (Y,DY) (参考例)	—
Y-201, DY-201 (本発明)	YI-58
Y-207, DY-207 (比較例)	C
Y-208, DY-208 (比較例)	D

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、インク試料が異なる以外は実施例1に述べた方法と全く同じ方法により画質（特に色調）の目視評価、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。さらに描画した画像の滲みの評価を下記の方法によって行った。

＜高温条件下での画像のにじみ評価＞

イエローの3cm×3cmの正方形パターンが4つそれぞれ1mmの白地隙間を形成するように「田」の字型に並んだ印字パターンを描画作製し、この画像試料を25℃90%RHの条件下、72時間保存後に白地隙間におけるイエロー染料のにじみを観察し、印字直後に対する白地のステータスA青フィルター光によるイエロー濃度増加が、0.01以下の場合をA、0.01～0.05の場合をB、0.05以上の場合をCとした。

得られた結果を表7に示す。なお、画質の目視評価結果はいずれも良好であった。

(表7)

試料 No.	吐出 安定性	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性	Y にじみ
PM-950C(参考例)	A	B	B	C	B
Y-201, DY-201(本発明)	A	A	A	A	A
Y-202, DY-202(本発明)	A	A	A	A	A
Y-203, DY-203(本発明)	A	A	A	A	B
Y-204, DY-204(本発明)	A	A	A	A	B
Y-205, DY-205(本発明)	A	A	A	A	B
Y-206, DY-206(本発明)	A	A	A	A	B
Y-207, DY-207(比較例)	A	C	B	C	B
Y-208, DY-208(比較例)	A	C	B	C	B

表7の結果から、本発明例は、すべて吐出安定性及びすべての堅牢性の性能において比較例に対して優れているが、その中でも一般式(A)の化合物を添加した本発明例(Y-201, DY-201の系とY-202, DY-202の系の場合)では色のしみも抑止されてさらに勝っていることがわかった。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料(D)を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたが、本発明例では良好であった。

(実施例3)

実施例1におけるY-101と同様の操作によって下記処方 of イエローインク液 Y-301 を調製した。

〔イエローインク Y-301 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58) 35g/l
 (λ_{\max} : 445nm、 $I(\lambda_{\max} + 70\text{nm})/I(\lambda_{\max})$: 0.013)
 尿素 10g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB) 100g/l
 グリセリン (GR) 115g/l
 ジエチレングリコール (DEG) 70g/l
 2-ピロリドン (PRD) 35g/l
 トリエタノールアミン (TEA) 8g/l
 サーフィノール STG (SW) 10g/l

さらに上記処方でマゼンタ染料（A）ならびにシアン染料（B）を加えたダークイエローインク液 DY-301 を調製した（マゼンタ及びシアン染料（A），（B）は、実施例 1 に示したものと同一）。

〔ダークイエローインク DY-301 処方〕

（固形分）

本発明のイエロー染料（I-58）	35g/l
マゼンタ染料（A）	2g/l
シアン染料（B）	2g/l
尿素	10g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノメチルエーテル（DGB）	100g/l
グリセリン（GR）	115g/l
ジエチレングリコール（DEG）	70g/l
2-ピロリドン	35g/l
トリエタノールアミン（TEA）	8g/l
サーフィノール STG（SW）	10g/l

ここで Y-301 と DY-301 のイエロー染料 YI-58 に代えて、実施例 1 で比較用染料として使用したイエロー染料 C 及び D をここでも比較用染料として用いてイエローインク Y-302 及び Y-303 並びにダークイエローインク DY-302 及び DY-303 も同様に作製した（染料以外のインク組成は Y-301 又は DY-301 と同様）。

次に下記表 8 の示すように、以上の 3 組の染料の各処方に添加剤（防腐剤等）を加えた以外は全く同じ組成のインク Y-104～111、DY-104～111 をそれぞれ作製した。

(表 8)

No.	イエロー染料	添加剤（防腐剤等）
PM-950C(Y,DY) (参考例)	—	—
Y-301, DY-301 (本発明)	YI-58	なし
Y-302, DY-302 (比較例)	C	なし
Y-303, DY-303 (比較例)	D	なし
Y-304, DY-304 (本発明)	YI-58	Y-301, DY-301に対して、エチレングリコール 5g/l
Y-305, DY-305 (比較例)	C	Y-302, DY-302に対して、エチレングリコール 5g/l
Y-306, DY-306 (比較例)	D	Y-303, DY-303に対して、エチレングリコール 5g/l
Y-307, DY-307 (本発明)	YI-58	Y-301, DY-301に対して、フェノキシエタノール 2g/l
Y-308, DY-308 (比較例)	C	Y-302, DY-302に対して、フェノキシエタノール 5g/l
Y-309, DY-309 (比較例)	D	Y-303, DY-303に対して、フェノキシエタノール 5g/l
Y-310, DY-310 (本発明)	YI-58	Y-301, DY-301に対して、7°ロキセル 1g/l + フェノキシエタノール 1g/l
Y-311, DY-311 (本発明)	YI-58	Y-301, DY-301に対して、7°ロキセル 2g/l + フェノキシエタノール 2g/l

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、インク試料が異なる以外は実施例1に述べた方法と全く同じ方法により画質（特に色調）の目視評価、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。

また、インクの参考例としてエプソン（株）社製のPM-950Cのイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

得られた結果を表9に示す。

(表 9)

No.	吐出性 A	吐出性 B	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Y,DY) (参考例)	A	A	B	B	C
Y-301, DY-301 (本発明)	A	C	A	A	A
Y-302, DY-302 (比較例)	A	C	C	B	C
Y-303, DY-303 (比較例)	A	C	C	C	C
Y-304, DY-304 (本発明)	A	C	A	A	A
Y-305, DY-305 (比較例)	A	C	C	B	C
Y-306, DY-306 (比較例)	A	C	C	C	C
Y-307, DY-307 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-308, DY-308 (比較例)	A	A	C	B	C
Y-309, DY-309 (比較例)	A	A	C	C	C
Y-310, DY-310 (本発明)	A	A	A	A	A
Y-311, DY-311 (本発明)	A	A	A	A	A

【 0 1 5 4 】

表 9 の結果から、本発明の例は、いずれも吐出安定性と光、熱、耐オゾンの各堅牢性のすべてとが両立して比較例に対して優れているが、中でもフェノキシエタノール、あるいはプロキセルを添加した本発明のインクを使用した系では、吐出性が安定しており、かつ光、熱及び対酸化の各堅牢性の性能において比較例に対して勝っていることがわかった。さらに防黴剤を 2 種併用した例では一層効果が高まることも示された。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料 (D) を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたが、本発明のインクを用いた例では、いずれもカラーバランスに偏りがない優れた画質であった。

また、吐出性比較の実験を、インクカートリッジを 40℃80%RH の条件下、6 週間保存後に行ったところ、Y-310, DY-310 および Y-311, DY-311 を用いた系は吐出性が A ランクのままであったが、Y-301, DY

ー 3 0 1 の系、Y-3 0 4 , D Y-3 0 4 の系及び Y-3 0 7 , D Y-3 0 7 の系は、Bランクであり、それ以外は吐出性がCランクとなった。このことから本発明の効果は明らかである。

(実施例 4)

実施例 1 における Y-1 0 1 と同様の操作によって下記処方イエローインク液 Y-4 0 1 を調製した。

〔イエローインク Y-4 0 1 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35g/l
(λ_{\max} : 445nm、 $I(\lambda_{\max}+70\text{nm})/I(\lambda_{\max})$: 0.013)	
プロキセル (4,5-ベンゾイソチアゾリジン-3オン)	3.5g/l
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08g/l
尿素	10g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB)	130g/l
グリセリン (GR)	115g/l
ジエチレングリコール (DEG)	120g/l
2-ピロリドン (PRD)	35g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノール STG (SW)	10g/l

Y-401 に対して、下表のように溶剤種を変更したインク Y-402~406 をそれぞれ作製した。

(表 10)

	Y-401	Y-402	Y-403	Y-404	Y-405	Y-406
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g
尿素	10g	10g	10g	10g	10g	10g
DEG	120g	150g	40g	50g	50g	50g
GR	115g	100g	100g	100g	100g	100g
TGB	130g	150g	60g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	35g	10g	10g	10g	10g	10g
IPA	—	—	50g	150g	—	—
MFG	—	—	100g	—	150g	—
MS	—	—	—	—	—	150g
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

(注) : * : 水を加えてすべて1リットルの完成量とした。

PRD : 2-ピロリドン、IPA : 2-プロパノール、MFG : 1-メトキシ-
2-プロパノール、MS : 2-メトキシエタノール。

さらに上記 Y-401 処方にマゼンタ染料 (A) ならびにシアン染料 (B) を加えたダークイエローインク液 DY-401 を調製した (マゼンタ及びシアン染料 (A) , (B) は、実施例 1 に示したものと同一)。

〔ダークイエローインク DY-401 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (I-58)	35g/l
マゼンタ染料 (A)	2g/l
シアン染料 (B)	2g/l
プロキセル (4,5-ヘンソイリチアリリシオン-3オン)	5g/l
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08g/l
尿素	10g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフチルエーテル (DGB)	140g/l
グリセリン (GR)	125g/l
ジエチレングリコール (DEG)	120g/l
2-ピロリドン (PRD)	35g/l

トリエタノールアミン(TEA)

8g/l

サーフィノール STG(SW)

10g/l

DY-401 に対して、インク処方の溶剤組成を変更したダークイエローインク
DY-402～406 を表 1 1 の処方で調製した。

(表 1 1)

	DY-401	DY-402	DY-403	DY-404	DY-405	DY-406
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
染料 A	2g	2g	2g	2g	2g	2g
染料 B	2g	2g	2g	2g	2g	2g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	5g	5g	5g	5g	5g	5g
尿素	10g	10g	10g	10g	10g	10g
DEG	120g	150g	50g	50g	50g	50g
GR	125g	100g	70g	70g	70g	70g
TGB	140g	150g	20g	20g	20g	20g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	35g	10g	10g	10g	10g	10g
IPA	—	—	80g	180g	—	—
MFG	—	—	100g	—	180g	—
MS	—	—	—	—	—	180g
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

(注) * : 水を加えてすべて 1 リットルの完成量とした。

さらに実施例 1 で比較用染料として使用したイエロー染料 C 及び D をここでも比較用染料として用いてイエローインク Y-407 及び Y-408 並びにダークイエローインク DY-407 及び DY-408 も同様に作製した (染料以外のインク組成は Y-401 又は DY-401 と同様)。

また、インクの比較タイプとしてエプソン (株) 社製の PM-950C のイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、下記表 1 2 記載のイエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

(表 1 2)

No.	イエロー染料
PM-950C (Y,DY) (参考例)	—
Y-401, DY-401 (本発明)	YI-58
Y-407, DY-407 (比較例)	C
Y-408, DY-408 (比較例)	D

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、インク試料が異なる以外は実施例1に述べた方法と全く同じ方法により画質（特に色調）の目視評価、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。さらに描画した画像の滲みの評価を実施例2に記載した方法によって行った。

得られた結果を表13に示す。

なお、画質の目視評価結果はいずれも良好であった。

(表 1 3)

No.	吐出性	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性	Y にじみ
PM-950C(参考例)	A	B	B	C	B
Y-401, DY-401(本発明)	A	A	A	A	B
Y-402, DY-402(本発明)	A	A	A	A	B
Y-403, DY-403(本発明)	A	A	A	A	A
Y-404, DY-404(本発明)	A	A	A	A	A
Y-405, DY-405(本発明)	A	A	A	A	A
Y-406, DY-406(本発明)	A	A	A	A	A
Y-407, DY-407(比較例)	A	C	B	C	B
Y-408, DY-408(比較例)	A	C	B	C	B

表の結果から、本発明のインクを使用したインクセットの組は、吐出安定性と光、熱、耐オゾンの各堅牢性のすべてとが両立して比較例に対して勝っているが、本発明例の中でも高沸点溶剤と低沸点溶剤を組み合わせて使用したY-403、DY-403の系～Y-406、DY-406の系の各インクセットでは、吐出安定性、光、熱、耐オゾンの各堅牢性に加えて画像からの色にじみにおいても優れていることがわかった。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料(D)を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたのに対して、本発明例は加熱加湿試験においてもいずれもカラーバランスが変化せず良好な画質が維持された。

(実施例 5)

実施例 1 における Y-101 と同様の操作によって下記処方のイエローインク液 Y-501 を調製した。

〔イエローインク Y-501 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58) 35g/l
 (λ_{\max} : 445 nm、 $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$: 0.013)
 プロキセル (4,5-ヘンソリイリチアソリシオン-3オン) 3.5g/l
 ベンソトリアゾール (BTZ) 0.08g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB) 80g/l
 グリセリン (GR) 150g/l
 ジエチレングリコール (DEG) 80g/l
 2-ピロリドン 100g/l
 トリエタノールアミン (TEA) 8g/l
 サーフィノール STG (SW) 10g/l

Y-101 に対して、下表のように溶剤種を変更したインク Y-502~506 をそれぞれ作製した。

(表 14)

	Y-501	Y-502	Y-503	Y-504	Y-505	Y-506
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g	3.5g
DEG	80g	80g	100g	—	—	—
GR	150g	150g	150g	100g	100g	100g
TGB	80g	80g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	100g	—	—	—	—	—
TEG	—	—	—	100g	—	50g
MFG	—	—	—	—	100g	50g
DMI	—	100g	—	—	—	—
完成量*	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル

(注) : * : 水を加えてすべて 1 リットルの完成量とした。

PRD : 2-ピロリドン DMI : 1,3-ジメチルイミダゾリジノン
 MFG : 1-メトキシ-2-プロパノール TEG : トリエチレングリコール

さらに上記 Y-501 処方にマゼンタ染料 (A) ならびにシアン染料 (B) を加えたダークイエローインク液 DY-501 を調製した (マゼンタ及びシアン染料 (A), (B) は、実施例 1 に示したものと同一)。

[ダークイエローインク DY-501 処方]

(固形分)

本発明のイエロー染料 (I-58)	35g/l
マゼンタ染料 (A)	2g/l
シアン染料 (B)	2g/l
プロキセル (4,5-ヘンソイリチアリシオン-3 オン)	5g/l
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフチルエーテル (DGB)	70g/l
グリセリン (GR)	160g/l
ジエチレングリコール (DEG)	80g/l
2-ピロリドン	110g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノール STG (SW)	10g/l

DY-501 に対して、インク処方の溶剤組成を変更したダークイエローインク DY-502~506 を表 15 の処方で調製した。

(表 15)

	DY-501	DY-502	DY-503	DY-504	DY-505	DY-506
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
染料 A	2g	2g	2g	2g	2g	2g
染料 B	2g	2g	2g	2g	2g	2g
BTZ	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g	0.08g
PROXEL	5g	5g	5g	5g	5g	5g
DEG	80g	80g	100g	—	—	—
GR	160g	160g	150g	100g	100g	100g
TGB	70g	70g	100g	50g	50g	50g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PRD	110g	—	—	—	—	—
TEG	—	—	—	100g	—	50g
MFG	—	—	—	—	100g	50g
DMI	—	100g	—	—	—	—
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル

(注) * : 水を加えてすべて1リットルの完成量とした。

さらに実施例1で比較用染料として使用したイエロー染料C及びDをここでも比較用染料として用いてイエローインクY-507及びY-508並びにダークイエローインクDY-507及びDY-508も同様に作製した(染料以外のインク組成はY-501又はDY-501と同様)。

また、インクの比較タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、下記表16記載のイエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

(表 16)

No.	イエロー染料
PM-950C (Y,DY) (参考例)	—
Y-501, DY-501 (本発明)	YI-58
Y-507, DY-507 (比較例)	C
Y-508, DY-508 (比較例)	D

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、インク試料が異なる以外は実施例1

に述べた方法と全く同じ方法により画質（特に色調）の目視評価、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。さらに描画した画像の滲みの評価を実施例 2 に記載の方法によって行った。

得られた結果を表 17 に示す。なお、画質の目視評価結果はいずれも良好であった。

(表 17)

No.	吐出性	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性	Y にじみ
PM-950C(参考例)	A	B	B	C	B
Y-501, DY-501(本発明)	A	A	A	A	B
Y-502, DY-502(本発明)	A	A	A	A	B
Y-503, DY-503(本発明)	A	A	A	A	A
Y-504, DY-504(本発明)	A	A	A	A	A
Y-505, DY-505(本発明)	A	A	A	A	A
Y-506, DY-506(本発明)	A	A	A	A	A
Y-507, DY-507(比較例)	A	C	B	C	B
Y-508, DY-508(比較例)	A	C	B	C	B

表の結果から、本発明のインクを使用したインクセットの組は、吐出安定性と光、熱、耐オソンの各堅牢性のすべてとが両立して比較例に対して勝っているが、本発明例の中でも酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤で溶剤が構成された Y-503、DY-503～Y-506、DY-506 の各系では、吐出安定性、光、熱、耐オソンの各堅牢性に加えて画像からの色にじみにおいても優れていることがわかった。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料 (D) を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたのに対して、本発明例は加熱加湿試験においてもいずれもカラーバランスが変化せず良好な画質が維持された。

(実施例 6)

実施例 1 における Y-101 と同様の操作によって下記処方のイエローインク液 Y-601 を調製した。

〔イエローインク Y-601 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (YI-58) 35g/l

(λ_{\max} : 445 nm、 $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})/I(\lambda_{\max})$: 0.013)

プロキセル (4,5-ヘンソ・イソチアソ・リシ・ン-3 オン)	3.5g/l
ベンソトリアソール (BTZ)	0.08g/l
尿素	10g/l
(液体成分)	
トリエチレン・グリコールモノ・チルエーテル (DGB)	130g/l
グリセリン (GR)	115g/l
ジエチレングリコール (DEG)	120g/l
2-ピロリドン	35g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノール STG (SW)	10g/l

Y-601 に対して、下表のように溶剤種を変更したインク Y-602～606 をそれぞれ作製した。

(表 18)

	Y-601	Y-602	Y-603	Y-604	Y-605	Y-606
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
BTZ	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
尿素	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PROXEL	1g	1g	1g	1g	1g	1g
DEG	120g	100g	75g	—	—	—
GR	150g	200g	200g	200g	200g	200g
TGB	150g	100g	75g	—	—	—
PFG	—	—	—	150g	100g	—
MFG	—	—	—	—	100g	150g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
完成量*	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル	1リットル
D**	27.8	20.8	15.7	0.8	0.8	0.8

(注) * : 水を加えてすべて 1 リットルの完成量とした。

** : 25℃における染料(YI-58)の溶解度が 10g/100g 溶剤以上の溶剤濃度 (質量%)

PFG : プロピレングリコールモノプロピルエーテル

DGE : ジエチレングリコールモノエチルエーテル

MFG : 1-メトキシ-2-プロパノール

25℃における染料(YI-58)の溶解度が 10g/100g 溶剤以上の溶剤 :

TGB, DEG, TEA の 3 種

さらに上記 Y-601 処方にマゼンタ染料 (A) ならびにシアン染料 (B) を加えたダークイエローインク液 DY-601 を調製した (マゼンタ及びシアン染料 (A), (B) は、実施例 1 に示したものと同一)。

〔ダークイエローインク DY-601 処方〕

(固形分)

本発明のイエロー染料 (I-58)	35g/l
マゼンタ染料 (A)	2g/l
シアン染料 (B)	2g/l
プロキセル (4,5-ヘンソイソチアソリシン-3オン)	5g/l
ベンゾトリアゾール (BTZ)	0.08g/l
尿素	10g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノフェニルエーテル (DGB)	140g/l
グリセリン (GR)	125g/l
ジエチレングリコール (DEG)	120g/l
2-ピロリドン	35g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノール STG (SW)	10g/l

DY-601 に対して、インク処方の溶剤組成を変更したダークイエローインク DY-602~606 を表 19 の処方で調製した。

(表 19)

	DY-601	DY-602	DY-603	DY-604	DY-605	DY-606
YI-58	35g	35g	35g	35g	35g	35g
染料 A	2g	2g	2g	2g	2g	2g
染料 B	2g	2g	2g	2g	2g	2g
BTZ	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
尿素	10g	10g	10g	10g	10g	10g
PROXEL	1g	1g	1g	1g	1g	1g
DEG	150g	120g	80g	—	—	—
GR	150g	200g	200g	220g	220g	220g
TGB	160g	120g	80g	—	—	—
PFG	—	—	—	150g	100g	—
MFG	—	—	—	—	100g	150g
TEA	8g	8g	8g	8g	8g	8g
SW	10g	10g	10g	10g	10g	10g
完成量*	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル	1 リットル
D**	31.8	24.8	16.7	0.8	0.8	0.8

(注) * : 水を加えてすべて 1 リットルの完成量とした。

** : 25℃における染料(YI-58)の溶解度が 10g/100g 溶剤以上の溶剤濃度 (質量%)

さらに実施例 1 で比較用染料として使用したイエロー染料 C 及び D をここでも比較用染料として用いてイエローインク Y-607 及び Y-608 並びにダークイエローインク DY-607 及び DY-608 も同様に作製した (染料以外のインク組成は Y-601 又は DY-601 と同様)。

また、インクの比較タイプとしてエプソン (株) 社製の PM-950C のイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

これらのインクを EPSON 社製インクジェットプリンター PM-950C のイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクは PM-950C のインクを用いて、インク試料が異なる以外は実施例 1 に述べた方法と全く同じ方法により画質 (特に色調) の目視評価、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。さらに描画した画像の滲みの評価を実施例 4 に前記した方法によって行った。

得られた結果を表 20 に示す。なお、画質の目視評価結果はいずれも良好であった。

(表 20)

No.	吐出性	光 堅牢性	熱 堅牢性	O ₃ 堅牢性	Y にじみ
PM-950C(Y,DY)(参考例)	A	B	B	C	B
Y-601, DY-601(本発明)	A	A	A	A	B
Y-602, DY-602(本発明)	A	A	A	A	B
Y-603, DY-603(本発明)	A	A	A	A	B
Y-604, DY-604(本発明)	A	A	A	A	A
Y-605, DY-605(本発明)	A	A	A	A	A
Y-606, DY-606(比較例)	A	A	A	A	A
Y-607, DY-607(比較例)	A	B	B	B	C
Y-608, DY-608(比較例)	A	B	B	C	C

表の結果から、本発明のインクを使用したインクセットの組は、画像からの色にじみが抑止され、かつ吐出安定性と光、熱、耐オソンの各堅牢性のすべてとが両立して比較例に対して勝っているが、本発明例の中でも 25°C における染料 (YI-58) の溶解度が 10g/100g 溶剤以上の溶剤濃度を 10 質量%以下とした Y-604、DY-604~Y-606、DY-606 の各系では、吐出安定性、光、熱、耐オソンの各堅牢性に加えて画像からの色にじみにおいても一層優れていることがわかった。

また、これとは別にテストチャートの画像を比較した場合、イエロー染料 (D) を使用した系では、画像のカラーバランスが劣っていることが認められたのに対して、本発明例は加熱加湿試験においてもいずれもカラーバランスが変化せず良好な画質が維持された。

産業上の利用可能性

極大吸収波長が 390nm から 470nm で、かつ吸収長波端の裾が規定値以下という分光吸収特性と対オゾン強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-1} [\text{hour}^{-1}]$ 以下という耐酸化特性を有するイエロー染料、特に一般式 (1) で表されるイエロー染料を水性媒体中に含有する本発明のインクは、インクを経時させた後も、吐出安定性に優れ、しかも耐候性にも優れるインクジェット記録用インクである。

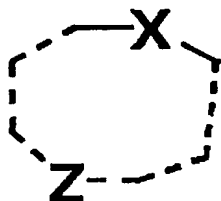
さらに、上記利点に加えて描画した画像の滲みが少ない点でも優れている。

本発明のイエロー及びダークイエローインクをマゼンタ及びシアンインクと組み合わせて描画した画像は、経時しても優れた色バランスの画質が維持される。

請求の範囲

1. λ_{\max} が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{\max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{\max} の吸光度 $I(\lambda_{\max})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$ が、0.4 以下である染料を少なくとも 1 種、水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該インクを反射型受像媒体に印画した後に、ステータス A 青フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 (D_B) が、0.90 ~ 1.10 の点をインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾンを経常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の 80 % となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。
2. $\lambda_{\max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$ の λ_{\max} の吸光度 $I(\lambda_{\max})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$ が、0.2 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のインクジェット記録用インク。
3. 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項に記載のインクジェット記録用イエローインク。
4. 下記一般式 (A) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (A)



一般式 (A) において、X はカルボニルもしくはヘテロ原子を含有する基を表す。Z は環状有機物を構成可能な原子群を表す。

5. 下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 種含有していることを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (B) $X-Y-Z$

一般式 (B) において、 X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。 Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。 Y は、 $-W-(G)_k-(H)_n-$ で表される基を表す。ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-P(O)(Q_4)-$ で表される基を表す。 G は 2 価の連結基を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。 X と Z は互いに結合して環を形成しても良い。 k 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表す。

6. 防腐剤を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

7. 防腐剤が異なる 2 種以上のものであることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載のインクジェット記録用インク。

8. 沸点 150°C 以上の有機溶剤を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. 沸点 150°C 以上の有機溶剤を少なくとも 1 種と、沸点 150°C 未満の有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10. 沸点 150°C 以上の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 9 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

11. 沸点 150°C 未満の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする上記 (9) に記載のインクジェット記録用インク。

12. 酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤を少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 11 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

13. 該染料の 25°C における溶解度が $10(\text{g}/100\text{g 溶剤})$ 以上である水混和性有機溶剤をインク組成の 10 質量%以下の量で含有していることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 12 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

14. λ_{max} が 390nm から 470nm にあり、かつ下記一般式 (1) で表される染料の少なくとも 1 種を水性媒体中に溶解および／または分散してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式 (1) $A-N=N-B$

一般式 (1) において、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

15. 該インクの反射型受像媒体への印画領域について求めたインクのオゾンガスに対する強制褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載のインクジェット記録用インク。

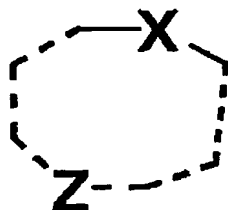
16. $\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.4 以下であることを特徴とする請求の範囲第14又は15項に記載のインクジェット記録用インク。

17. $\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm})$ の λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ に対する比、すなわち $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.2 以下であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録用インク。

18. 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求の範囲第14～17項のいずれかに記載のインクジェット記録用イエローインク。

19. 下記一般式 (A) で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求の範囲第14～18項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (A)



一般式 (A) において、X はカルボニルもしくはヘテロ原子を含有する基を表す。Z は環状有機物を構成可能な原子群を表す。

20. 下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも1種含有していることを特徴とする請求の範囲第14～19項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (B) $X-Y-Z$

一般式 (B) において、X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Y は、 $-W-(G)_k-(H)_n-$ で表される基を表す。ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(Q_4)-$ で表される基を表す。G は 2 価の連結基を表す。Q₁~Q₄ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。X と Z は互いに結合して環を形成しても良い。K 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表す。

21. 防腐剤を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求の範囲第 14 ~ 20 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
22. 防腐剤が異なる 2 種以上のものであることを特徴とする請求の範囲第 21 項に記載のインクジェット記録用インク。
23. 沸点 150℃ 以上の有機溶剤を含有することを特徴とする請求の範囲第 14 ~ 21 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
24. 沸点 150℃ 以上の有機溶剤を少なくとも 1 種と、沸点 150℃ 未満の有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求の範囲第 14 ~ 23 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
25. 沸点 150℃ 以上の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第 23 又は 24 項に記載のインクジェット記録用インク。
26. 沸点 150℃ 未満の有機溶剤の少なくとも 1 種がアルコール誘導体であることを特徴とする請求の範囲第 24 項に記載のインクジェット記録用インク。
27. 酸素原子以外のヘテロ原子を含まない有機溶剤を少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求の範囲第 14 ~ 26 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
28. 該染料の 25℃ における溶解度が 10 (g/100g 溶剤) 以上である水混和性有機溶剤をインク組成の 10 質量% 以下の量で含有していることを特徴とする請求の範囲第 14 ~ 27 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
29. 請求の範囲第 1 ~ 28 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。
30. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記

録方法であって、インク滴が請求の範囲第 1 ～ 28 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とするインクジェット記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/0029869 A1 (Toshiki FUJIWARA), 18 October, 2001 (18.10.01), Claims; examples & JP 2001-279145 A	1-30
A	JP 9-170181 A (Taoka Chemical Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims; examples (Family: none)	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 September, 2003 (19.09.03)	Date of mailing of the international search report 07 October, 2003 (07.10.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08374

[Subject of search with respect to claims 1-30]

Among the inkjet recording inks claimed in claims 1-30, only those of specified compositions (Examples 1-6) are supported by the description. With respect to other inks, there is no particular disclosure and no support, and hence any meaningful international search cannot be conducted.

The international search covers only inkjet recording inks containing dyes whose backbone structure is shown below:

(a)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2001/0029869 A1 (Toshiki Fujiwara) 2001. 10. 18, Claims, Examples & JP 2001-279145 A	1-30
A	JP 9-170181 A (田岡化学工業株式会社) 1997. 06. 30, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリー無し)	1-30

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之



4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

【請求の範囲 1-30 の調査対象について】

請求の範囲 1-30 のインクジェット記録用インクのうち、明細書で具体的に裏付けられているのは、特定の組成のもの（実施例 1-6）のみであって、その他のインクについては、具体的な開示はなく、何ら裏付けられていないので、有意義な国際調査をすることができない。

国際調査では、下記の基本骨格を有する染料を用いたインクジェット記録用インクを調査してある。

